

Linienprofile von Röntgenübergängen komplexer Atome in dichten Plasmen

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Andrea Sengebusch, geb. am 12. 02. 1982 in Waren (Müritz)

aus Rostock

Rostock, 03. 09. 2010

urn:nbn:de:gbv:28-diss2011-0018-2

Tag der Verteidigung:

01. 11. 2010

Gutachter:

Prof. Dr. Heidi Reinholz

Institut für Physik

Universität Rostock

Prof. Yitzhak Maron

Department of Particle Physics

Weizmann Institute of Science

Rehovot, Israel

Index

1	Untersuchung dichter Plasmen mittels Röntgenstrahlung	5
2	Grundlagen der Röntgendiagnostik dichter Systeme	8
2.1	Atomarer Aufbau von Emittlern und charakteristische Linienstrahlung . . .	8
2.2	Charakterisierung warmer, dichter Materie	12
3	Quantenstatistischer Zugang zu Linienspektren dichter Plasmen	17
3.1	Zusammenhang von dielektrischer Funktion und Linienprofilen	17
3.2	Selbstenergiebeiträge eines Bindungszustandes im Plasma	19
3.3	Matrixelemente für virtuelle Übergänge	21
3.4	Berechnung der Matrixelemente und Selbstenergien	25
4	Störungstheoretische Beschreibung von Linienspektren dichter Plasmen	29
4.1	Emission des isolierten Strahlers	29
4.1.1	Konfigurationsabhängige Berechnung der Hartree-Fock-Energie eines N-Teilchen Zustandes	30
4.1.2	Bestimmung von Emissions- und Ionisationsenergien aus den Hartree-Fock-Rechnungen	35
4.1.3	Ansätze für die Wellenfunktionen des Emitters	40
4.2	Plasmapolarisation in dichten Systemen	43
4.2.1	Das selbstkonsistente Ionensphären-Modell	44
4.2.2	Verschiebung von Spektrallinien	47

4.2.3	Absenkung der Ionisationsenergie	53
5	Plasmazusammensetzung	56
5.1	Berechnung der Plasmazusammensetzung im thermischen Gleichgewicht .	58
5.2	Interne Zustandssummen	60
5.2.1	Die Zustandssumme der Elektronen	60
5.2.2	Planck-Larkin-Renormierung der ionischen Zustandssumme	68
5.3	Zusammensetzung der untersuchten Systeme	71
5.3.1	Titanplasma	71
5.3.2	Chlorionen im Polymerplasma	74
6	Anwendung der theoretischen Spektren	76
6.1	Konstruktion synthetischer Linienprofile	76
6.2	Analyse aktueller Experimente mittels K-Linien	80
6.2.1	Hochaufgelöste Titan K_{α} -Spektren	80
6.2.2	Polarisationsverschiebung der Chlor K_{α} - und K_{β} -Linien	88
7	Zusammenfassung und Ausblick	92
A	Abkürzungsverzeichnis	95
B	Tabellen der Ionisations- und Emissionsenergien	96

K 1

Untersuchung dichter Plasmen mittels Röntgenstrahlung

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zur Diagnostik warmer, dichter Plasmen. Systeme mit Dichten im Bereich der kondensierten Materie sind für sichtbares Licht nicht mehr zugänglich. Um das Innere solcher Systeme zu untersuchen, werden Frequenzen im Bereich der Röntgenstrahlung benötigt. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der charakteristischen Strahlung warmer, dichter Materie. Es werden Spektrallinienprofile von Innerschalenübergängen in mittelschweren Elementen behandelt, deren Frequenzen im Röntgenbereich liegen. Aus der Modifikation dieser Linienprofile durch eine Plasmaumgebung können Rückschlüsse auf die Eigenschaften des dichten Systems gezogen werden. In diesem Abschnitt soll auf die Bedeutung der Röntgendiagnostik für das Verständnis warmer, dichter Materie eingegangen werden. Theoretische und experimentelle Details sowie Literaturverweise finden sich in den kommenden Kapiteln.

Warme, dichte Materie (WDM) ist ein exotischer Zustand, der durch Teilchendichten im Bereich der Festkörperdichten von 10^{22} bis 10^{24} cm^{-3} und durch thermische Energien etwa 1 bis 100 eV gekennzeichnet ist. Kopplung und Entartung der Teilchen spielen in diesem Parameterbereich eine wichtige Rolle. Um solche exotischen Zustände im Labor zu erzeugen, muss in kurzer Zeit viel Energie in ein System eingekoppelt werden. So erreicht man eine hohe Plasmadichte, die auf ps-Skala eine gewisse Zeit erhalten bleibt bis das System mit den Ionen expandiert. WDM entsteht z.B. durch Schockkompression in Sprengstoffexplosionen oder durch Bestrahlung mit Schwerionenstrahlen. Darüber hinaus hat in den letzten fünf bis zehn Jahren die Entwicklung neuer, leistungsstarker und ultrakurzer Laserquellen weitere Möglichkeiten der WDM-Erzeugung eröffnet. Dazu zählt unter anderem die Schockkompression einer Probe durch direkte Laserablation der äußeren Schichten oder durch indirekte Bestrahlung, bei der in einem Zwischenschritt das Laserlicht in Röntgenlicht umgewandelt wird. Zudem lassen sich festkörperdichte Plasmen mit Temperaturen von einigen 10 eV durch ultrakurze, intensive Laserbestrahlung dünner Folien erzeugen.

Durch die Laserbestrahlung dichter Proben kommt es zu intensiven Licht-Materie-

Wechselwirkungen: zum einen bei der laserinduzierten Plasmaerzeugung, zum anderen bei der Emission von Spektrallinien aus dem erzeugten Plasma.

Optisches Laserlicht kann auf Grund der hohen Teilchendichte nur einige 10 nm in die Probe eindringen. Also muss die Energie in einem kleinen Volumen auf Elektronen übertragen werden. Sie werden durch den Laser zunächst ionisiert und dann stark beschleunigt. Diese Elektronen sind es, die sich ihren Weg durch die Probe bahnen. Sie heizen die Ionen durch Stöße auf, erzeugen Löcher in besetzten Elektronenschalen, schaffen damit die Voraussetzung für die charakteristische Röntgenstrahlung und erzeugen nicht zuletzt durch ihren Strom und Rückstrom hohe elektrische und magnetische Felder im Inneren der Probe.

Der genaue Ablauf dieser Prozesse ist Gegenstand der aktuellen Forschung. Diese Arbeit soll dazu beitragen, einen Einblick in die ersten Pikosekunden nach der Laserbestrahlung zu erlangen. In dieser Zeit, noch bevor die hydrodynamische Expansion der Probe einsetzt, werden vom Plasma charakteristische Linien im keV-Bereich emittiert. Das spektrale Profil wird durch die Emitterumgebung modifiziert. Die Aufgabe besteht hier nun darin aus den Änderungen der Spektrallinienprofile Aussagen über den Strahler und das ihn umgebende Medium zu erhalten. Durch die Charakterisierung des Plasmas sollen Rückschlüsse auf die Prozesse im Inneren der Probe gezogen werden.

Darüber hinaus werden charakteristische Linien aus solchen Szenarien als intensive und schmalbandige Lichtquellen für weitere Experimente verwendet. Man benutzt sie z.B. als Backlighter-Systeme in Thomson-Streuexperimenten und für die Röntgentomographie. Wenn die vom Laser beschleunigten Elektronen das Material heizen und anregen, verändert sich das Linienprofil. Daher stellt sich hier die Frage unter welchen Bedingungen das aufgeheizte, strahlende Plasma noch als nahezu monochromatische Quelle angesehen werden kann.

Die vorliegende Arbeit beleuchtet die theoretischen Grundlagen zur Beschreibung der charakteristischen Linienstrahlung eines Plasmas. Es wird die Möglichkeit einer fundamentalen, quantenstatistisch konsistenten Behandlung skizziert. Offene Probleme bei der Anwendung auf Strahler mit mehreren besetzten Schalen werden diskutiert.

Diesem Ansatz wird eine störungstheoretische Beschreibung von Linienprofilen im Medium gegenüber gestellt. Diese ist insbesondere auf die Berechnung von Emissions- und Ionisationsenergien mittelschwerer Elemente unter Einfluss eines Plasmas ausgerichtet. Davon ausgehend, werden Linienverschiebungen und die Absenkung der Kontinuumsanteile für eine Vielzahl von Anregungs- und Ladungszuständen über einen großen Bereich von Plasmaparametern selbstkonsistent berechnet.

Diese Berechnungen bilden die Grundlage für die Bestimmung der Plasmazusammensetzung und den Aufbau von theoretischen Spektrallinienprofilen. Die Komplexität der Strahler mit mehreren besetzten Elektronenschalen und die damit verknüpfte hohe Bedeutung von Anregungszuständen stellen dabei eine besondere Herausforderung dar.

Als Anwendungsbeispiele ziehen sich Experimente an Titanfolien und an chlorhaltigen Polymerfolien sowie gasförmigen Chlorproben durch die gesamte Arbeit. Die nach intensiver Laserbestrahlung von den Proben emittierten Spektren werden mit den theoretischen Ergebnissen verglichen. Dies soll ein tieferes Verständnis der Wechselwirkung der Strahler

mit ihrer Umgebung sowie von der laserinduzierten Plasmaerzeugung geben. Wir stellen uns dabei unter anderem der Frage, wie sich das unterschiedliche Tieftemperaturverhalten von Metallen und Polymeren auf die erzeugten Plasmen auswirkt.

Des weiteren wurden die für diese Arbeit zur Verfügung gestellten Titanspektren mit einer bis dahin nicht erreichten spektralen Auflösung von weniger als 0.01 % der Emissionsenergie sowie mit eindimensionaler räumlicher Auflösung im μm -Bereich gemessen. Die Messungen sollen mit den in dieser Arbeit vorgestellten Methoden analysiert werden. Die Aufgabe besteht darin, aus den Daten radiale Unterschiede der Plasmaparameter abzuleiten. Zudem soll der Zusammenhang zwischen der Probendicke und den radialen Verläufen der Plasmaeigenschaften untersucht werden, um weitere Erkenntnisse über die Bewegung der vom Laser beschleunigten Elektronen zu erlangen.

Ziel der Experimente an den unterschiedlich dichten Chlorproben ist es einen Beitrag zur bisher kontroversen Diskussion um die Existenz und die Richtung einer Polarisationsverschiebung im Plasma zu leisten. In verschiedenen Experimenten und theoretischen Betrachtungen wurden Rot- oder auch Blauverschiebungen von Emissionslinien beobachtet, die auf Polarisierungseffekte zurück geführt wurden. Andere Experimente fanden keine Indizien für solche Effekte und verneinten die Existenz einer solchen Verschiebung in messbaren Größenordnungen.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es Plasmapolarisations-Verschiebungen der charakteristischen Linien mittelschwere Elemente zu untersuchen. Es soll die Frage geklärt werden unter welchen Bedingungen Polarisierungseffekte auftreten und in welcher Größenordnung sie liegen. Darüber hinaus soll untersucht werden unter welchen Umständen die Emissionslinien zu höheren oder tieferen Energien verschoben werden.

K 2

Grundlagen der Röntgendiagnostik dichter Systeme

Dieses Kapitel skizziert den physikalischen Kontext, in den die vorliegende Arbeit einzuordnen ist. Wesentliche Grundbegriffe werden eingeführt. Die zu untersuchenden Strahler und Plasmen werden klassifiziert und die relevanten Parameterbereiche eingegrenzt.

Prinzipiell sind es nicht einzelne Ionen sondern das Plasma als Ganzes, das die Röntgenstrahlung emittiert [1]. Da wir hier aber elektronische Innerschalenübergänge betrachten, bei denen die Kopplung der im Inneren eines Ions gebundenen Elektronen und der freien Plasmaelektronen gering ist, können wir im Folgenden eine gedankliche Trennung des Systems in ionische Emmitter und modulierende Plasmaumgebung vornehmen.

2.1 Atomarer Aufbau von Emittern und charakteristische Linienstrahlung

Bereits im Titel dieser Arbeit treten die Begriffe Linienprofil, Röntgenübergang und komplexes Atom auf. Hier soll nun erklärt werden, was hinter diesen Begriffen steckt.

Atomarer Aufbau der Strahler

Die ionischen Emmitter werden durch zwei Merkmale charakterisiert. Wir unterscheiden sie zum einen nach Elementen (Kernladungszahl Z), zum anderen nach Besetzung der Elektronenschalen (Elektronenkonfiguration). Während das Element wesentlichen Einfluss auf die absolute Lage der Emissionsenergie hat, sind es vor allem unterschiedliche Konfigurationen (aus Anregung/Ionisation), die das Energieprofil der Emission bestimmen [2, 3].

Zur Beschreibung der Elektronenschalen wird die Nomenklatur des Periodensystems der Elemente benutzt. Eine Schale ist jeweils einer Hauptquantenzahl n zugeordnet und kann

$2n^2$ Elektronen enthalten. Die innerste ist die K-Schale. Sie wird allein durch das 1s-Orbital gebildet, das mit zwei Elektronen besetzt werden kann. Dann folgen die L-Schale mit bis zu acht Elektronen (2s, 2p), die M-Schale mit bis zu 18 Elektronen (3s, 3p, 3d) usw. [4].

Die in dieser Arbeit betrachteten M-Schalen-Ionen bezeichnen dementsprechend Ionen, die Elektronen in der ersten, zweiten und dritten Schale besitzen. Das sind typische Konfigurationen für Elemente von Natrium ($Z = 11$) bis Zink ($Z = 30$) bei Temperaturen unterhalb von 100 eV.

Diese Elemente werden auf Grund ihrer Atommassen von 23 u bis 65 u [5] im Folgenden als mittelschwer bezeichnet. Sie zählen zu den auf der Erde häufigsten Atomsorten und bilden nahezu alle uns täglich umgebenden, anorganischen Feststoffe. Ihre Häufigkeit und relativ gute Handhabbarkeit legen nahe, solche Materialien in Experimenten zu benutzen. Die Vielzahl der möglichen elektronischen Konfigurationen erschwert dagegen die theoretische Beschreibung [6, 7].

Die meisten Elemente weisen keine abgeschlossenen Außenschalen auf. Auf Grund der Feinstrukturaufspaltung ergibt sich insbesondere bei nur teilweise besetzten p- und d-Schalen eine Vielzahl möglicher Spin-Bahn-Zustände [8]. Die hier betrachteten mittelschweren Elemente liegen zwischen den Gültigkeitsbereichen der \vec{L} - \vec{S} -Kopplung für leichte Elemente und der \vec{J} - \vec{J} -Kopplung für schwere Elemente. Die Energiezustände der Außenschalen lassen sich aber tendenziell besser durch erstere beschreiben. Wir betrachten also den Gesamtdrehimpuls \vec{J} als Summe aus Spins und Drehimpulsen, $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \sum \vec{l} + \sum \vec{s}$. Die Feinstrukturkomponenten werden nach der Quantenzahl J unterschieden, ihre Anzahl ergibt sich aus dem Minimum von $(2S + 1)$ und $(2L + 1)$. Die Elektronen gruppieren sich den Hund'schen Regeln entsprechend [8, 4] innerhalb der Schale in der energetisch günstigsten Konfiguration. Diese ist durch maximalen Spin S und maximalen Bahndrehimpuls L bestimmt. Dieser Zustand unterscheidet sich meist nur durch kleine Energien von benachbarten \vec{L} - \vec{S} -Zuständen, so dass in einer thermischen Umgebung immer eine Mischung von Konfigurationen auftritt. Auch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung in Atomen mit mehreren Elektronen führt zur Besetzung verschiedener Spin-Bahn-Zustände. Dies wird in der configuration-interaction-Methode genutzt, um durch die Überlagerung von Slaterdeterminanten verschiedener Konfigurationen Vielteilchenwellenfunktionen zu bestimmen, die auch Beiträge der Elektronenkorrelation enthalten [7, 9]. Anregung und Ionisation der Valenzelektronen erhöhen die Zahl der zu behandelnden Konfigurationen noch um ein Vielfaches.

Eine Methode zur konfigurationsabhängigen Berechnung der atomaren und ionischen Zustände im Rahmen des Roothaan-Hartree-Fock-Verfahrens wird in Kap. 4.1 vorgestellt.

Charakteristische Strahlung

Neben Anregung und Ionisation der äußeren Schalen kann ein genügend hoher Energieeintrag auch die Besetzung innerer Schalen verändern und nah am Kern liegende Elektronen anregen oder ionisieren. Unbesetzte elektronische Energieniveaus bezeichnen wir hier als Löcher.

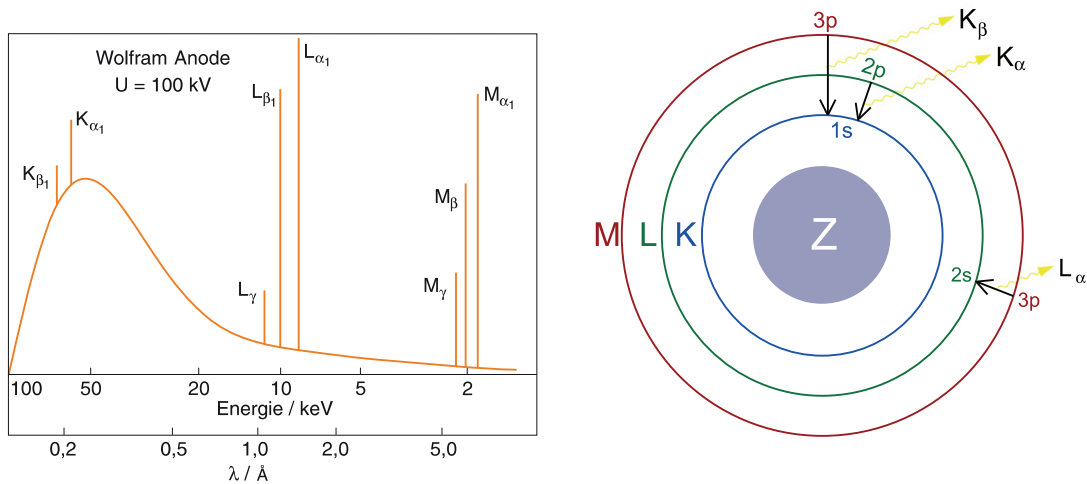


Abb. 2.1: (links) Röntgenspektrum: kontinuierlicher Bremsstrahlungshintergrund und charakteristische Linien [4]. (rechts) Zur Nomenklatur der Elektronenschalen und Emissionslinien.

Sie entstehen durch Photoabsorption, vor allem aber durch Stöße mit schnellen Elektronen. In mittelschweren Elementen liegen die Bindungsenergien der L-Schale im Bereich von mehreren hundert Elektronenvolt und in der K-Schale beträgt sie einige Kiloelektronenvolt. Daher ist hochfrequente Strahlung nötig um innere Elektronen photonisch anzuregen [10].

Die Entstehung von tief liegenden Löchern durch Elektronenstöße ist deutlich effektiver als durch Photoabsorption [11]. Elektronen können durch äußere elektrische Felder, wie in der Kathodenstrahlröhre oder der elektrischen Komponente intensiven Laserlichts, stark beschleunigt werden. Beim Durchdringen von Materie wechselwirken sie mit den Bindungselektronen und übertragen dabei genug Energie, um auch fest gebundene, nah am Kern sitzende Elektronen zu lösen. Der Wirkungsquerschnitt für die Stoßionisation eines K-Schalen-Elektrons ist hauptsächlich von der Kernladung der Ionen und der Energie der stoßenden Elektronen abhängig. Er skaliert grob mit $\frac{\ln x}{x}$ [11], wobei x die kinetische Energie der Elektronen in Einheiten der Ionisationsenergie der K-Schale ist. Entsprechend ergibt sich die höchste Effektivität bei der Erzeugung von K-Löchern für Elektronenenergien, die das Doppelte bis Vierfache der Ionisationsenergie betragen.

Ionen mit Löchern in inneren Schalen stellen hoch angeregte und daher kurzlebige Systeme dar. Da Bindungszustände nah am Kern energetisch günstiger sind, kommt es zum Elektronenübergang von äußeren auf innere Schalen. Dabei wird Energie frei, die man als charakteristische Röntgenlinien detektieren kann (sofern sie nicht von Bremsstrahlung überstrahlt werden, siehe Abb. 2.1) [12, 4].

Die Linienstrahlung ist charakteristisch für einen Emittor, da sie die elementspezifischen Abstände der Energieniveaus im Strahler abbildet. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Konfiguration der nicht am Übergang beteiligten Elektronen sowie die Emittorumgebung diese Energieniveaus maßgeblich beeinflussen. Eben darum werden die Änderungen von K-Linien in dieser Arbeit zur Plasmadiagnostik genutzt.

Als K-Linien bezeichnen wir die charakteristischen Emissionen, bei denen ein Elektronenübergang in die K-Schale erfolgt. Insbesondere bezeichnet K_α einen $2p \rightarrow 1s$ Übergang und K_β einen $3p \rightarrow 1s$ Übergang, siehe Abb. 2.1.

Auch hier müssen wir die Feinstrukturaufspaltung berücksichtigen, da im Endzustand eine offene p-Schale im Inneren des Strahlers auftritt. Betrachten wir z.B. den K_α -Übergang in mittelschweren Elementen und nehmen wir an, dass die L-Schale nicht weiter ionisiert ist. Dann ergibt sich ein Endzustand mit $2p^5$ -Konfiguration und einem ungepaarten Spin, d.h. für die Schale gilt $S = 1/2$ und $L = 1$. Daraus ergibt sich eine Emissionslinie mit zwei Feinstrukturkomponenten $J = 1/2$ und $J = 3/2$. Der Fall wird komplizierter wenn zudem offene Außenschalen und damit weitere Spin-Bahn-Beiträge auftreten. Da die Feinstrukturaufspaltung der Energiezustände aber mit $1/n^3$ -skaliert [8, 4] dominiert auch dann die Dublett-Struktur aus den inneren offenen Schale die Energiezustände.

Es ist durchaus üblich, Linien nach den isoelektronischen Elementen zu benennen, d.h. ein Ion mit elf Elektronen emittiert Na-Linien, eines mit acht Elektronen O-Linien usw. bis zu den He-Linien eines Zweielektronensystems [13, 3, 2]. Eine Ausnahme bilden die Linien wasserstoffartiger Emittoren. Sie werden nach ihrem Entdecker Lyman- bzw. Ly-Linien genannt. Diese Benennungen dienen der Unterscheidung der Spektrallinien nach dem Ladungszustand der Emittoren, ohne einen neuen Index einführen zu müssen. Auch hier indizieren α, β, γ usw. wieder die Ausgangsniveaus.

Die angeführten Benennungen berücksichtigen zwar die Ionisation aber keinerlei Anregungen. In Kap. 5.3 wird gezeigt, dass Anregungen die Spektrallinien aber ganz ähnlich beeinflussen. Daher ändert sich in dieser Arbeit die Nomenklatur nicht in Abhängigkeit von der Ionisationsstufe. Unabhängig von der Konfiguration werden alle Emissionen mit $1s$ -Elektronenübergang als K-Linien bezeichnet. Ist die genaue Besetzung der Bindungszustände relevant, wird sie explizit angegeben.

Linienprofile

Wie bereits erwähnt, ändert sich die Emissionsenergie in Abhängigkeit vom Element, der elektronischen Konfiguration und der Umgebung des Strahlers. Zudem führen die endliche Lebensdauer der angeregten Zustände, thermische Bewegungen und Wechselwirkungen mit dem Medium zur spektralen Verbreiterung der Linien [14]. Dadurch treten nur selten einzelne, scharfe Linien auf. Als einfachstes Beispiel seien hier Röntgenröhren-Spektren genannt [15, 16]. Die Emissionen stammen aus ungeheizten Festkörpern, daher können Mischungen aus angeregten und ionisierten Emittoren sowie Bewegungen, die Dopplereffekte verursachen, vernachlässigt werden. Die Linien zeigen im wesentlichen ihre natürlichen Linienbreiten. Vorsicht ist allerdings bei metallischen Proben geboten, da, wie wir noch sehen werden, die hohe Dichte frei beweglicher Elektronen im Leitungsband verglichen mit isolierten Atomen deutliche Mediumeffekte erzeugen kann.

Häufig liegt eine Mischung von Strahlern verschiedener Konfigurationen vor. Sind diese zudem in ein warmes, dichtes Plasma eingebettet, greifen eine Vielzahl von Abschirmungseffekten in die Emission ein [17, 1, 14]. Letztendlich lassen sich keine eindeutig zuzuordnenden, scharfen Linien mehr detektieren. Vielmehr werden spektrale Profile ge-

messen, aus denen die Emitterzustände und die Umgebungsbedingungen zu rekonstruieren sind.

Dies zu bewerkstelligen ist die zentrale Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

2.2 Charakterisierung warmer, dichter Materie

Ein weiteres Titelstichwort ist das des dichten Plasmas. Im Folgenden wird der darauf bezogene Begriff der warmen, dichten Materie erläutert und von anderen Plasmabereichen abgegrenzt.

Außerdem werden zwei experimentell untersuchte Systeme eingeführt, ein Metall- und ein Polymerplasma, die sich als Beispiele für WDM durch die ganze Arbeit ziehen. Sie werden einander immer wieder gegenüber gestellt, da sie bedeutende Unterschiede in Bezug auf Leitfähigkeit und Zusammensetzung der Proben aufweisen.

Plasmaparameter

Mehr als 99 % der sichtbaren Materie im Universum befindet sich im Plasmazustand. Damit ist ein Plasma, also ein vollständig oder partiell ionisiertes Gas mit freien Ladungsträgern, per se noch kein extremer Zustand.

Plasmen begegnen uns auf großen Skalen, z.B. in den Sternen, den Gasplaneten oder im interstellaren Medium, ebenso wie in uns geläufigeren Größenordnungen, z.B. in Blitzen, Flammen und Lichtbögen. Vom Menschen erzeugte Plasmen finden ihre Anwendung in der Industrie, z.B. beim Beschichten und Schweißen, in der Medizin zur Sterilisation ebenso wie im Alltagsleben in Form von Leuchtstoff- und Hochdrucklampen oder Plasma-Displays. Aktuelle Forschungsschwerpunkte liegen bei astrophysikalischen Plasmen [18, 19, 20], Fusionsplasmen und -reaktoren verschiedener Bauart (Stellarator [21], Tokamak [22], Trägheitsfusion [23]) sowie den durch Schwerionenstoß oder intensive Laserbestrahlung generierten Plasmen [24, 25, 12, 26].

Um diese Vielzahl völlig verschiedener Systeme einheitlich zu beschreiben, bedarf es einiger Ordnungsparameter. Wir klassifizieren Plasmen zum einen nach ihrer Temperatur T (in K) bzw. der äquivalenten thermischen Energie $k_B T$ (in eV), zum anderen nach der Dichte der freien Ladungsträger, insbesondere der freien Elektronen n_e .

Prinzipiell können unterschiedliche Teilchen des Plasmas unterschiedliche Dichten und Temperaturen aufweisen (Mehrkomponentenplasma) [27]. Die Elektronen interagieren und bewegen sich aber auf deutlich kürzeren Zeitskalen als die Ionen. Daher betrachtet man häufig das Elektronengas als ausschlaggebendes System mit den Ionen als neutralisierendem Hintergrund (Einkomponentenplasma) [27].

Aus den zwei Plasmaparametern $k_B T$ und n_e lassen drei wichtige Kenngrößen ableiten, die die Systeme charakterisieren [1]:

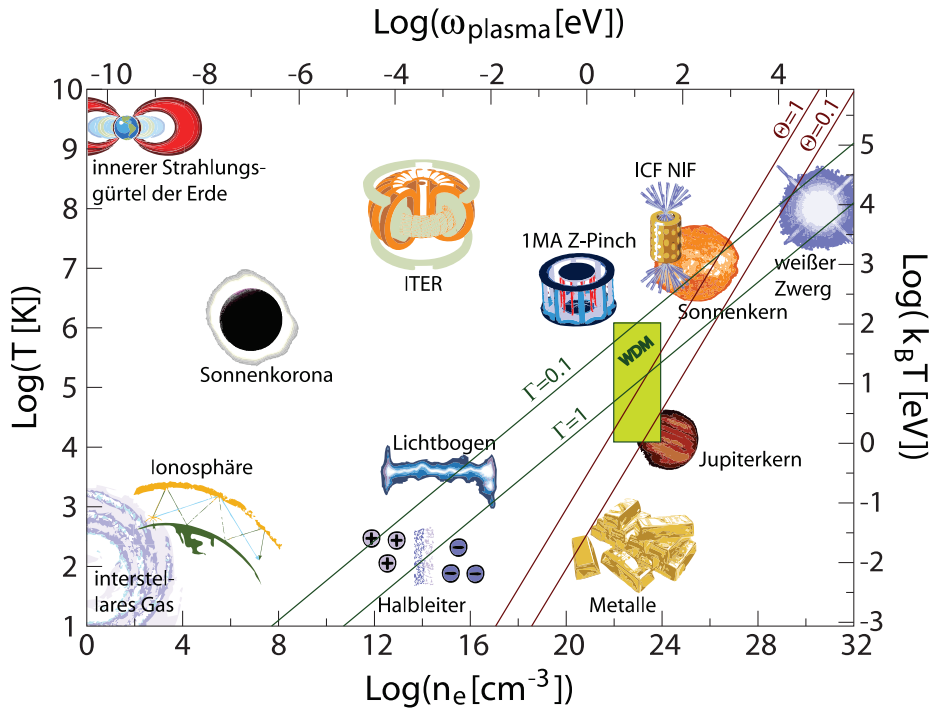


Abb. 2.2: Einige typische Plasmen in der Dichte-Temperatur-Ebene: astrophysikalische, experimentelle und Alltagsplasmen [28]. Die grüne Fläche bildet den WDM-Bereich ab. Γ ist der Kopplungs- und θ der Entartungsparameter der freien Elektronen.

- Der Entartungsparameter

$$\theta = \frac{k_B T}{E_{\text{Fermi}}} \quad (2.1)$$

gibt das Verhältnis der thermischen Energie zur Fermieenergie an.

$$E_{\text{Fermi}} = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n_e)^{2/3} \quad (2.2)$$

Ist $\theta \gg 1$ sprechen wir von nichtentarteten Plasmen, die Boltzmannstatistik ist gültig. Für kleinere θ ist die Fermistatistik zu verwenden.

- Der Kopplungsparameter

$$\Gamma_c = \frac{e_c^2}{4\pi\epsilon_0 r_c k_B T} \quad (2.3)$$

gibt das Verhältnis des Coulombpotentials beim mittleren Abstand $r_c = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n_c}}$ der Teilchensorte c zur thermischen Energie an. Ist der Kopplungsparameter der Elektronen gemeint, lässt man den Sortenindex häufig weg. Überwiegt das Coulombpotential sollte die Wechselwirkung der Teilchen miteinander berücksichtigt werden. Mit steigender Temperatur wird der Einfluss der Kopplung geringer. Bei $\Gamma_c \ll 1$ sprechen wir von einem idealen Plasma.

- Die Plasmafrequenz

$$\omega_{\text{pl}} = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{m_e \epsilon_0}} \quad (2.4)$$

beschreibt die durch kleine Ladungsverschiebungen induzierten, natürlichen Plasmaoszillationen (Eigenfrequenz des Plasmas).

Die Plasmafrequenz ist für spektrale Untersuchungen von besonderer Bedeutung, da Strahlung im Plasma nur propagieren kann, wenn ihre Frequenz die Plasmafrequenz übersteigt. Die Lichtdurchlässigkeit skaliert wegen Gl. (2.4) mit der Dichte freier Elektronen n_e . Daher wird sichtbares Licht von Proben mit einer Elektronendichte größer als 10^{22} cm^{-3} absorbiert oder reflektiert. Röntgenstrahlung kann diese Proben dagegen nahezu ungehindert durchdringen. Sie erweist sich somit als geeignetes Werkzeug, um das Innere dichter Proben abzubilden [29, 30].

Abbildung 2.2 zeigt einige typische Plasmen in der Dichte-Temperatur-Ebene. Zur Beurteilung des Kopplungsgrades und der Entartung sind zudem die Geraden für $\Gamma = 0.1$ und $\Gamma = 1$ sowie $\theta = 1$ und $\theta = 0.1$ aufgetragen.

Zwischen den Extremfällen des kalten, dünnen interstellaren Gases und der heißen, überdichten weißen Zwerge werden 30 Größenordnungen in der Dichte der freien Ladungsträger und 8 Größenordnungen in der Plasmatemperatur überschritten. Die vom Menschen erzeugten Plasmen lassen sich grob in zwei Gruppen teilen: Da sind einerseits die alltäglichen Plasmen, die hauptsächlich durch Gasentladungen erzeugt werden und stellvertretend durch den Lichtbogen in Abb. 2.2 dargestellt sind. Die Temperaturen liegen üblicherweise im kK-Bereich und die Drücke variieren von Niederdruck- zu Hochdruckanwendungen von einigen Millibar bis etwa 10 bar [28].

Dem gegenüber stehen die Laborplasmen. Besonders hohe Temperaturen sind von den Fusionsplasmen der Erprobungsreaktoren Wendelstein 7-X [21] und ITER [22] zu erwarten. Auch Pinches wie die Z-Maschine in Sandia [31] oder der IMA Z-Pinch am Weizmann Institut [32] erreichen in der Stagnationsphase der Plasmaimplosion hohe Temperaturen, dies aber bei deutlich höheren Ladungsträgerdichten. Darüber hinaus sollen in den Experimenten zur Trägheitsfusion am NIF [23] beim Zünden der Probe sehr heiße und sehr dichte, sonnenähnliche Plasmen gebildet werden.

Mit der höchsten Teilchendichte erzeugt man in Laborsystemen in Form warmer, dichter Materie. Anstatt wie im Pinch oder am NIF die Probe durch Implosion möglichst stark zu komprimieren, werden hier bereits dichte Proben mit intensiven, ultrakurzen Schwerionen- oder Laserpulsen bestrahlt, so dass dem System viel Energie zugeführt wird, noch bevor es sich ausdehnen kann [12, 30].

Damit kommen wir zurück zum Begriff der warmen, dichten Materie. Wo ist sie in das obige Bild einzuordnen? Warm sind Plasmen mit Temperaturen im Bereich von 1 – 100 eV. Als dicht bezeichnen wir hier Stoffe mit Teilchendichten in der Größenordnung der Festkörper, also $n_e = 10^{22} - 10^{24} \text{ cm}^{-3}$. Daraus ergibt sich der hellgrün gefärbte Bereich in Abb. 2.2.

WDM liegt damit genau im Übergangsbereich der Kopplung und Entartung, $\Gamma \approx 1$ und $\theta \approx 1$. Wir betrachten hier also einen extremen Zustand der Materie, der nicht ohne Weiteres durch klassische Grenzfälle beschrieben werden kann.

Der Blick auf Abb. 2.2 zeigt auch, dass die Plasmafrequenz in WDM mehr als 5 eV bzw. weniger als 250 nm beträgt. Damit ist der Bereich nicht mehr für optische Frequenzen zugänglich, aber für K-Linienstrahlung im keV-Bereich quasi transparent.

Titanplasma

Als Beispielsystem betrachten wir in dieser Arbeit häufig ein Titanplasma. Es kann durch kurze, intensive Bestrahlung dünner Folien mit Laserintensitäten von mehr als $10^{19} \text{ W cm}^{-2}$ experimentell erzeugt werden. Eine genaue Beschreibung und Auswertung dieser Versuche ist in Kap. 6 gegeben.

Die Merkmale des kreierte Titanplasmas sind deutlich vom metallischen Ausgangszustand der Probe beeinflusst. Auch bei tiefen Temperaturen zeigen sich bereits eine hohe Elektronendichte und mehrfach ionisierte Ionen. Dadurch unterscheiden sich emittierte Linienprofile deutlich von den Spektren isolierter Strahler.

Eine Besonderheit der Metalle sind die delokalisierten Elektronen in den Leitungsbändern, die sich nahezu frei im gesamten Festkörper bewegen können. Beschreiben wir Metalle als Elektronengas im Gitter der Rumpffionen, liegt bereits im ungeheizten System ein Plasmazustand vor.

Wie bestimmt man aber die Dichte dieses kalten Plasmas? Für eine erste Abschätzung schauen wir auf die atomare Struktur von Titan. Die Grundzustandskonfiguration eines einzelnen Atoms ist $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$. Die teilbesetzten 3d-Niveaus bilden sich im Festkörper zum Leitungsband aus. Zudem sind die 4s-Niveaus ähnlich schwach gebunden ($E_{3p} = 49 \text{ eV}$, $E_{3d} = 12 \text{ eV}$, $E_{4s} = 6 \text{ eV}$ [33]), so dass auch diese Elektronen trotz voll besetzter atomarer Orbitale im Festkörper delokalisieren können. Wir vermuten also zunächst 4 freie Elektronen pro Ion.

Bei einer Festkörperdichte von 4.5 g cm^{-3} [5] und einer Atommasse von 47.90 u [5] folgt für die Teilchendichte $n_0 = 5.7 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ und damit für die Dichte der freien Elektronen $n_e = 4 \times n_0 = 2.28 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$.

Um diese Annahme zu überprüfen betrachten wir den Hallkoeffizienten R_H von Titan. Die Titanionen bilden ein hexagonales Kristallgitter. Daher variieren die Leitfähigkeit und R_H mit der Orientierung des Magnetfeldes zur kristallinen Vorzugsrichtung. Laut Scovil [34] findet man für den Hallkoeffizienten

$$\begin{aligned} R_H(\theta) &= R_{\text{para}} \cos^2 \theta + R_{\text{ortho}} \sin^2 \theta , \\ R_{\text{para}} &= (7.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1} , \\ R_{\text{ortho}} &= (-10.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1} . \end{aligned} \quad (2.5)$$

Mittelt man über den Winkel θ zwischen der Vorzugsachse des Kristallgitters und dem Magnetfeld, erhält man einen effektiven Hallkoeffizienten von

$$R_H = -2.9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1} . \quad (2.6)$$

Benutzt man nun, dass in einem idealen Einkomponentenplasma $n_e = (e R_H)^{-1}$ [35], erhält man eine Freie-Elektronen-Dichte von $n_e = 2.1 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Die Dichte ist etwas geringer als in der obigen Abschätzung. Dies deutet darauf hin, dass nicht alle schwach gebundenen Elektronen vollständig delokalisieren. Teilt man durch die Ionendichte, ergibt sich eine mittlere Ladung von $\langle Z_{\text{ion}} \rangle = 3.7$. Die Abweichung ist so gering, dass wir im kalten Festkörper dennoch von einem argonartigen Ti^{4+} -Grundzustand der Ionen ausgehen können.

Dieser mehrfach geladene Grundzustand bildet den Ausgangspunkt für die in dieser Arbeit vorgestellten Berechnungen der Zusammensetzung und der Linienprofile im Titanplasma, siehe Kap. 5.3 und Kap. 6.1.

Polymerplasma

Das zweite Modellsystem dieser Arbeit ist ebenfalls ein laserinduziertes Plasma. Als Probenmaterial dient Polyvenylidenchlorid PVdC ($[\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]_n$), eine unter dem Namen Saran gehandelte Plastikfolie. Saran wird häufig als Quelle für Röntgenstrahlung eingesetzt, da das enthaltene Chlor effizient zur intensiven Emission von K-Linien angeregt werden kann [26]. Experimentelle Details finden sich wieder in Kap. 6.

Das erzeugte Plasma setzt sich aus den einzelnen Konstituenten des Polymers zusammen. Es beinhaltet also Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor in verschiedenen Konfigurationen. Auch wenn die Bindungsstruktur auf Grund der hohen Energiedichte aufgelöst ist, wird es im Folgenden als Polymerplasma bezeichnet.

Die ursprüngliche Bindung der Teilchen im Polymer wird in den vorgestellten Berechnungen nicht weiter berücksichtigt. Das heißt, auch mögliche Änderungen der Spektren auf Grund der Molekülstruktur (chemical shift) werden vernachlässigt. Dass dies gerechtfertigt ist, zeigen die folgenden Betrachtungen: Für die Elektronegativität (nach Mulliken [36]) gelten Werte von $\chi_{\text{C}} = 2.5$ und $\chi_{\text{Cl}} = 3.0$ [5]. Aus dem höheren Wert für Chlor kann man polare Bindungen im Polymer ableiten. Diese erzeugen zusätzliche negative Partialladungen und damit zusätzliche Abschirmung an den Chlorkernen. Berechnungen zeigen aber, dass sich die zusätzliche Partialladung bei ähnlichen Bindungen in CH_3CHCl_2 und $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$ gerade einmal auf 3.6 % einer Elementarladung beläuft ([37] Berechnung auf Hartee-Fock Level mit 6-31G*-Basis).

Mit den in Kap. 4 gezeigten Methoden lässt sich bestimmen, welchen Einfluss eine vollständige, zusätzliche Elementarladung auf die Emissionsenergien hätte. Multipliziert man mit 0.036, ergeben sich auf Grund der Abschirmung Rotverschiebungen der Linien in der Größenordnung von 0.01 eV für K_α und 0.1 eV für K_β . Diese chemischen Verschiebungen sind mehr als eine Größenordnung kleiner als die in Kap. 4 behandelten, plasmainduzierten Rot- und ionisationsbedingten Blauverschiebungen. Ihr Anteil am Linienprofil kann also vernachlässigt werden.

Der bedeutende Unterschied zum metallischen Titanplasma besteht im isolierenden Ausgangszustand der Probe. Während der Plasmaerzeugung müssen alle freien Ladungsträger erst durch Ionisation geschaffen werden. Eine Vielzahl der Plasmaelektronen stammt dann aus den leichten Kohlen- und Wasserstoffatomen. Betrachtet man nur das System von Chloratomen und -ionen, deren Emissionen wir untersuchen, stellen die anderen Polymerbestandteile primär eine externe Elektronenquelle im Plasma dar, siehe Kap. 5.3 und Kap. 6.1.

K 3

Quantenstatistischer Zugang zu Linienpektren dichter Plasmen

Um Spektrallinienprofile unter Einfluss eines Plasmas zu untersuchen, können verschiedene Ansätze gewählt werden. In dieser Arbeit wird eine Beschreibung im Rahmen der Störungstheorie ausgearbeitet und auf Experimente angewandt.

Bevor wir dazu kommen, soll aber ein anderer, in einigen Punkten fundamentalerer Zugang im Rahmen der Quantenstatistik skizziert werden. Optische Eigenschaften, insbesondere Absorption und Emission, können unmittelbar aus den dielektrischen Eigenschaften des Vielteilchensystems abgeleitet werden. Dabei spielen Wechselwirkungs- und Abschirmungseffekte im Plasma eine wesentliche Rolle. Die Anwendung des quantenstatistischen Zugangs auf Ionen mit mehr als einem Elektron stellt aber nach wie vor eine große Herausforderung dar.

3.1 Zusammenhang von dielektrischer Funktion und Linienprofilen

Aus der Elektrodynamik wissen wir, dass die optischen Eigenschaften eines Plasmas vollständig durch die dielektrische Funktion ε gegeben sind. Der frequenzabhängige Brechungsindex $n(\omega)$ und die Absorption $\alpha(\omega)$ einer Probe werden über den Real- und Imaginärteil von $\varepsilon(\vec{q}, \hbar\omega)$ definiert [1],

$$n(\omega) + \frac{ic}{\omega}\alpha(\omega) = \lim_{q \rightarrow 0} \sqrt{\varepsilon(\vec{q}, \hbar\omega)} . \quad (3.1)$$

Da Absorption und Emission durch das Kirchhoff'sche Gesetz miteinander verbunden sind [4], lassen sich auch die emittierten Spektren mittels dielektrischer Funktion beschreiben. Damit bestimmt nicht der einzelne Strahler, sondern das Plasma als Ganzes das Linienprofil.

Wir betrachten die für Spektrallinien relevanten Beiträge der dielektrischen Funktion

im Rahmen des Greenfunktionen-Formalismus. Diese Theorie hat eine lange Tradition in Rostock. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in der Monographie von Kraeft, Kremp, Ebeling und Röpke [17] sowie in [38, 39]. Eine intensive Auseinandersetzung mit wasserstoffähnlichen Emittlern in einer Plasmaumgebung auf Basis dieses quantenstatistischen Zugangs erfolgte in der Habilitation von Günter [40]. Hier sei nur ein kurzer Abriss der wesentlichen theoretischen Elemente gegeben.

Die dielektrische Funktion $\varepsilon(\vec{q}, \hbar\omega)$ ist vollständig durch die Polarisationsfunktion $\Pi(\vec{q}, \hbar\omega)$ bestimmt, wenn die Dysongleichung für das abgeschirmte Potential $V^S(\vec{q}, \hbar\omega)$ diagonalisierbar ist. Dann gilt

$$\begin{aligned} V^S(\vec{q}, \hbar\omega) &= V(q) + V(q) \Pi(\vec{q}, \hbar\omega) V^S(\vec{q}, \hbar\omega) \\ &= \frac{V(q)}{1 - V(q) \Pi(\vec{q}, \hbar\omega)} = \frac{V(q)}{\varepsilon(\vec{q}, \hbar\omega)} , \\ \varepsilon(\vec{q}, \hbar\omega) &= 1 - V(q) \Pi(\vec{q}, \hbar\omega) . \end{aligned} \quad (3.2)$$

Dabei ist $V(q) = \frac{\hbar^2 e^2}{\Omega_0 \varepsilon_0 q^2}$ das radialsymmetrische, nicht abgeschirmte Coulombpotential im Impulsraum.

Die Polarisationsfunktion lässt sich in Einteilchenbeiträge, Zweiteilchenbeiträge usw. bis N-Teilchenbeiträge aufteilen (Clusterzerlegung). Einteilchenbeiträge beschreiben Übergänge nicht gebundener Teilchen, d.h. Übergänge zwischen Kontinuumszuständen, und tragen somit nicht zur Spektrallinie bei. Entscheidend sind die Zweiteilchenbeiträge, da sie Übergänge zwischen verschiedenen Bindungszuständen beschreiben.

Für das Profil einer emittierten Spektrallinie lässt sich Folgendes finden [40]

$$\begin{aligned} L(\Delta\omega) &\sim \sum_{ii'ff'} I_{if}^{i'f'}(\Delta\omega) \int \frac{d\vec{P}}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left[-\frac{P^2}{2Mk_B T}\right] \int_0^\infty d\beta W(\beta) \operatorname{Im} [\langle if | \mathcal{K}^{-1} | f'i' \rangle] , \\ \mathcal{K} &= \hbar\Delta\omega - \frac{\vec{P}\hbar\vec{k}}{M} - \frac{\hbar^2 k^2}{2M} - \operatorname{Re} [\Sigma_i(\Delta\omega, \beta) - \Sigma_f(\Delta\omega, \beta)] \\ &\quad - i \operatorname{Im} [\Sigma_i(\Delta\omega, \beta) + \Sigma_f(\Delta\omega, \beta)] + i\Gamma^\nu . \end{aligned} \quad (6.29 \text{ in } [40])$$

Der erste Faktor $I_{if}^{i'f'}$ in jedem Summanden gibt die Linienintensität in Dipolnäherung an. $\hbar\vec{k} = \vec{q}$ ist der Übertragungsimpuls vom Plasma auf den Strahler. Das Integral über den Schwerpunktimpuls \vec{P} berücksichtigt die Dopplerverbreiterung der Linie. Die Integration über die relative Feldstärke β der Ionen wichtet den dynamischen Term $\operatorname{Im} [\langle if | \mathcal{K}^{-1} | f'i' \rangle]$ mit der statischen Mikrofeldverteilung $W(\beta)$ der Plasmaionen. Dies beschreibt den Einfluss des Starkeffektes auf die Emission. Das von der dielektrischen Funktion geprägte \mathcal{K} lässt sich direkt aus den Zweiteilchenbeiträgen der Polarisationsfunktion bestimmen. $\Delta\omega$ gibt den Abstand zum Linienzentrum an [40].

Die dynamischen Wechselwirkungen zwischen Strahler und Plasmaelektronen werden durch die Selbstenergien des Ausgangs- und des Endzustandes, Σ_i und Σ_f , beschrieben. Eine geeignete Näherung der Selbstenergien wird im folgenden Abschnitt betrachtet.

Γ^ν ist ein Term zur Vertexkorrektur und kann ebenfalls aus der Polarisationsfunktion abgeleitet werden.

3.2 Selbstenergiebeiträge eines Bindungszustandes im Plasma

Der Realteil der Selbstenergie kann als Plasmakorrektur am Energiezustand eines Teilchens betrachtet werden. Werden charakteristische Linien emittiert, erfolgt ein Übergang zwischen solchen Energiezuständen. Daher ergibt die Differenz $\text{Re}[\Sigma_i(\Delta\omega, \beta) - \Sigma_f(\Delta\omega, \beta)]$ eine plasmainduzierte Verschiebung der Emissionsenergie. Weiterhin ist der Imaginärteil der Selbstenergie mit der Lebensdauer eines Teilchens bzw. der Breite eines Zustandes verknüpft. Aus der Summe der Imaginärteile, $\text{Im}[\Sigma_i(\Delta\omega, \beta) + \Sigma_f(\Delta\omega, \beta)]$, ergibt sich eine plasmabedingte Linienverbreiterung.

Betrachten wir zunächst die Selbstenergie eines Energieniveaus n . Sie wird in zweiter Born'scher Näherung wie folgt angegeben (6.39 in [40])

$$\begin{aligned} \Sigma_n &= \Delta_n + i\Gamma_n = -\Omega_0 \int \frac{d^3q}{(2\pi\hbar)^3} V(q) \sum_{\alpha} |M_{n\alpha}^0(\vec{q})|^2 \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} [1 + n_{\text{Bose}}(\hbar\omega)] \frac{\text{Im}[\varepsilon^{-1}(\vec{q}, \hbar\omega + i0)]}{E_n^0(\beta) + \hbar\Delta\omega - E_{\alpha}^0(\beta) - (\hbar\omega + i0)} . \end{aligned} \quad (3.3)$$

Man erhält diese Gleichung durch Kombination der Spektraldarstellungen des abgeschirmten Potentials und der Zweiteilchengreenfunktion. Dabei ist n_{Bose} die bosonische Verteilungsfunktion. Die freien Vertizes $M_{n\alpha}^0(\vec{q})$ sind Matrixelemente für plasmainduzierte, virtuelle Übergänge vom Bindungszustand E_n^0 in andere Zweiteilchenzustände E_{α}^0 . Wir betrachten hier nur virtuelle Übergänge in andere Bindungszustände. Prinzipiell lassen sich aber auch Streuzustände einbeziehen. Die Bindungsenergien sind nicht allein durch den Emittor gegeben, sondern werden durch das ionische Mikrofeld β beeinflusst. Impuls- und Energieübertrag der Plasmaelektronen auf den Bindungszustand, \vec{q} und $\hbar\omega$, sind interne Freiheitsgrade, die abintegriert werden können.

Für den Imaginärteil der inversen dielektrischen Funktion gilt

$$\text{Im}[\varepsilon^{-1}(\vec{q}, \hbar\omega)] = -\frac{\text{Im}[\varepsilon(\vec{q}, \hbar\omega + i0)]}{\text{Re}[\varepsilon(\vec{q}, \hbar\omega)]^2 + \text{Im}[\varepsilon(\vec{q}, \hbar\omega)]^2} . \quad (3.4)$$

Für große Energiedifferenzen $E_n^0(\beta) + \hbar\Delta\omega - E_{\alpha}^0(\beta) = \hbar\omega_{n\alpha} > \hbar\omega_{\text{pl}}$ kann man Gl. (3.4) durch das Hochfrequenzverhalten der inversen dielektrischen Funktion

$$\text{Im}[\varepsilon^{-1}(\vec{q}, \hbar\omega)] \approx -\text{Im}[\varepsilon(\vec{q}, \hbar\omega)] , \quad (3.5)$$

ersetzen [40].

Die dielektrische Funktion wird aus der Dysongleichung für das abgeschirmte Potential (3.2) bestimmt. Benutzt man an dieser Stelle für $\Pi(\vec{q}, \hbar\omega)$ in einfachster Näherung die Einteilchenpolarisationsfunktion in random phase approximation (siehe Kap. 5.2), ergibt sich

$$\begin{aligned}\Pi^{RPA}(\vec{q}, \hbar\omega + i0) &= (2s+1)\Omega_0 \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{f_e(E_p) - f_e(E_{p+q})}{E_p - E_{p+q} + (\hbar\omega + i0)} , \\ \varepsilon^{RPA}(\vec{q}, \hbar\omega) &= 1 - 2V(q)\Omega_0 \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{f_e(E_p) - f_e(E_{p+q})}{E_p - E_{p+q} + (\hbar\omega + i0)} , \\ \text{Im} [\varepsilon^{RPA}(\vec{q}, \hbar\omega)] &= 2\pi V(q)\Omega_0 \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} [f_e(E_p) - f_e(E_{p+q})] \delta(E_p - E_{p+q} + \hbar\omega) .\end{aligned}$$

Ausdruck (3.6) kann man in die Selbstenergie (3.3) einsetzen und erhält

$$\begin{aligned}\Sigma_n &= 2\pi\Omega_0 \int \frac{d^3q}{(2\pi\hbar)^3} V(q)^2 \sum_{\alpha} |M_{n\alpha}^0(\vec{q})|^2 \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} [1 + n_{\text{Bose}}(\hbar\omega)] \frac{\Omega_0 \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} [f_e(E_p) - f_e(E_{p+q})] \delta(E_p - E_{p+q} + \hbar\omega)}{\hbar\omega_{n\alpha} - (\hbar\omega + i0)} .\end{aligned}\quad (3.6)$$

Das Produkt aus Bose- und Fermifunktionen lässt sich für kleine $|\vec{q}|$ (schwacher Störer-Strahler-Wechselwirkung) zusammenfassen. Im Nichtentartungsfall können wir die Verteilungsfunktion der Elektronen in Boltzmannnäherung,

$$f_e(E_p) = \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T} + \frac{\mu}{k_B T}\right) , \quad (3.7)$$

benutzen und die Integrale über \vec{p} und $\hbar\omega$ in Gl. (3.6) auflösen. Wir erhalten für den Realteil der Selbstenergie eines Bindungszustandes im Plasma

$$\Delta_n = \frac{n_e}{\sqrt{k_B T}} \frac{e^4 \sqrt{2m} \hbar}{\varepsilon_0^2} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha} |M_{n\alpha}^0(\vec{q})|^2 \frac{1}{q^5} F(\sqrt{x_{\min}}) . \quad (3.8)$$

Dies entspricht der Lösung (8.9) in [40] unter Einhaltung der Einheitenkonventionen. Es ist zu beachten, dass im Vergleich mit [40] ein Vorzeichenwechsel erfolgt, da das Argument im Dawsonintegral $F(\sqrt{x_{\min}})$ anders definiert wurde,

$$x_{\min} = \frac{1}{2mk_B T} \left(\frac{\hbar m \omega_{n\alpha}}{q} - \frac{q}{2} \right)^2 . \quad (3.9)$$

Für den Imaginärteil der Selbstenergie eines Bindungszustandes im Plasma erhalten wir

$$\Gamma_n = \frac{n_e}{\sqrt{k_B T}} \frac{e^4 \sqrt{\pi m/2} \hbar}{\varepsilon_0^2} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha} |M_{n\alpha}^0(\vec{q})|^2 \frac{1}{q^5} e^{-x_{\min}} . \quad (3.10)$$

Dies entspricht der Lösung (8.10) in [40] unter Beachtung der Einheitenkonventionen.

Entsprechend ergibt sich für eine Spektrallinie die Verschiebung

$$\operatorname{Re} [\Sigma_i (\Delta\omega, \beta) - \Sigma_f (\Delta\omega, \beta)] = \Delta_i (\Delta\omega, \beta) - \Delta_f (\Delta\omega, \beta) \quad (3.11)$$

und die Verbreiterung

$$\operatorname{Im} [\Sigma_i (\Delta\omega, \beta) + \Sigma_f (\Delta\omega, \beta)] = \Gamma_i (\Delta\omega, \beta) + \Gamma_f (\Delta\omega, \beta) . \quad (3.12)$$

An dieser Stelle sei noch einmal betont, dass diese beiden Formeln den Einfluss der Plasmaelektronen auf eine Spektrallinie beschreiben. Doppler- und Starkeffekt treten dann in Gl. (3.3) dazu.

3.3 Matrixelemente für virtuelle Übergänge

Um die Real- und Imaginärteile der Selbstenergien, Gl. (3.8) und Gl. (3.10), berechnen zu können, müssen wir noch die Matrixelemente $M_{n\alpha}^0(\vec{q})$ bestimmen. Sie stehen für virtuelle Übergänge von einer speziellen Konfiguration n mit dem Gesamtimpuls \vec{P} in eine andere Konfiguration α mit dem Gesamtimpuls $\vec{P} + \vec{q}$. Dabei beschreibt der Übertragungsimpuls \vec{q} die Kopplung an das Plasma. Wir betrachten hier freie Vertizes, d.h. dass die Zustände (n, P) und $(\alpha, P + q)$ nicht miteinander wechselwirken.

Prinzipiell steht das Plasma in Wechselwirkung mit der gesamten Konfiguration des Ions und das System als Ganzes erfährt den virtuellen Übergang in einen anderen Zustand. Analog zur Zerlegung in Emitter und Plasmaumgebung erfolgt hier eine gedankliche Zerlegung in das Ion, deren interne Konfiguration sich bei dem virtuellen Übergang ändert, und das äußere Plasma, das diesen Übergang induziert. Geht man noch einen Schritt weiter wird das Ion im Zweiteilchenbild betrachtet. Im Zweiteilchenbild wird die Wechselwirkung des Plasmas mit dem Ion in die Wechselwirkung mit einem (Übergangs-)Elektron und einem Rest-Ion aufgeteilt. Sind die Systeme nicht wasserstoffartig, enthält das Rest-Ion sowohl den Kern als auch die nicht am Übergang beteiligten Elektronen. $|M_{n\alpha}^0(\vec{q})|^2$ beschreibt dann die Wahrscheinlichkeit, dass das Übergangselektron virtuell von einem ionischen Bindungszustand in einen anderen übergeht. Die N-Teilchenkonfigurationen im Ion ändern sich dann von n nach α nur in den Einteilchenbindungszuständen des Übergangselektrons.

Für die Matrixelemente gilt [17]

$$M_{n\alpha}^0(\vec{q}) = \langle n\vec{P} | \rho(\vec{q}) | \alpha (\vec{P} + \vec{q}) \rangle . \quad (3.13)$$

Dabei ist die Ladungsdichte im Impulsraum,

$$\rho(\vec{q}) = FT[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{\Omega_0} \int d^3r e^{i\vec{q}\vec{r}/\hbar} \sum_c e_c n_c(\vec{r}) ,$$

durch die Fouriertransformierte der Ladungsdichte der Teilchen c im Ortsraum gegeben. Zur Auswertung der Selbstenergie wird nur das Betragsquadrat der Matrixelemente

benötigt. Freie Vertizes für An- und Abregung der virtuellen Zustände gehen symmetrisch ein. Es gilt

$$M_{n\alpha}^0(\vec{q})M_{\alpha n}^0(-\vec{q}) = M_{n\alpha}^0(\vec{q}) \left[M_{n\alpha}^0(\vec{q}) \right]^* = |M_{n\alpha}^0(\vec{q})|^2. \quad (3.14)$$

Betrachtet man spektrale Übergänge in nicht oder kaum besetzte äußere Schalen, kann man sowohl das Übergangselektron als auch das Rest-Ion durch punktförmige Teilchen nähern. Die Näherung eines punktförmigen Ions ist bei Übergängen mit inneratomaren Bindungszuständen, wie sie hier betrachtet werden, jedoch nicht mehr anwendbar. Dies gilt insbesondere für Übergangselektronen aus K- oder L-Schalen mittelschwerer Elemente wie Titan oder Chlor. Die Elektronenpopulation der gleichrangigen oder weiter außen liegenden Schalen (L- und M-Schalen) beeinflusst das Übergangselektron maßgeblich und kann nicht einfach dem Kern zugeschrieben werden.

An Stelle des wasserstoffartigen Systems zweier punktförmiger Teilchen betrachten wir im Folgenden ein System aus einem räumlich ausgedehnten Ion und einem punktförmigen Übergangselektron. Dazu führen wir ein ortsabhängiges Feld um den Kern ein, das die nicht direkt am Übergang beteiligten Elektronen beschreibt,

$$\rho(\vec{r}) = Ze \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\text{Kern}}) - e \sum_b^{(\text{bound})} n_b(\vec{r} - \vec{r}_{\text{Kern}}) - e \delta(\vec{r} - \vec{r}_e).$$

In dieser Näherung kann das Zweiteilchenbild aufrecht erhalten werden. Die skalaren Felder $n_b(\vec{r} - \vec{r}_{\text{Kern}})$ sind durch die Dichte der Bindungselektronen im Ion bestimmt (siehe unten, Gl. (3.27)).

Es folgt für die Ladungsdichte im Impulsraum

$$\rho(\vec{q}) = Ze \exp \left[\frac{i}{\hbar} \vec{q} \vec{r}_{\text{Kern}} \right] - \frac{e}{\Omega_0} \sum_b^{(\text{bound})} \int d^3r e^{i\vec{q}\vec{r}/\hbar} n_b(\vec{r} - \vec{r}_{\text{Kern}}) - e \exp \left[\frac{i}{\hbar} \vec{q} \vec{r}_e \right]. \quad (3.15)$$

Ändert man die Darstellung der Matrixelemente und benutzt die Indizes 1 für den Kern und 2 für das Übergangselektron, folgt

$$\begin{aligned} & \langle n\vec{P} | \rho(\vec{q}) | \alpha (\vec{P} + \vec{q}) \rangle \\ &= \sum_{\vec{p}_1, \vec{p}_1', \vec{p}_2, \vec{p}_2'} \frac{1}{\Omega_0^4} \int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_1' d^3r_2' \langle n\vec{P} | \vec{p}_1 \vec{p}_2 \rangle \langle \vec{p}_1 \vec{p}_2 | \vec{r}_1 \vec{r}_2 \rangle \\ & \quad \times \langle \vec{r}_1 \vec{r}_2 | \rho(\vec{q}) | \vec{r}_1' \vec{r}_2' \rangle \langle \vec{r}_1' \vec{r}_2' | \vec{p}_1' \vec{p}_2' \rangle \langle \vec{p}_1' \vec{p}_2' | \alpha (\vec{P} + \vec{q}) \rangle \\ &= \sum_{\vec{p}_1, \vec{p}_1', \vec{p}_2, \vec{p}_2'} \frac{1}{\Omega_0^2} \int d^3r_1 d^3r_2 \\ & \quad \times \langle n\vec{P} | \vec{p}_1 \vec{p}_2 \rangle \langle \vec{p}_1 \vec{p}_2 | \vec{r}_1 \vec{r}_2 \rangle \langle \vec{r}_1 \vec{r}_2 | \vec{p}_1' \vec{p}_2' \rangle \langle \vec{p}_1' \vec{p}_2' | \alpha (\vec{P} + \vec{q}) \rangle \\ & \quad \times \left[Ze \exp \left[\frac{i}{\hbar} \vec{q} \vec{r}_1 \right] - e \exp \left[\frac{i}{\hbar} \vec{q} \vec{r}_2 \right] - \frac{e}{\Omega_0} \sum_b^{(\text{bound})} \int d^3r e^{i\vec{q}\vec{r}/\hbar} n_b(\vec{r} - \vec{r}_1) \right]. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Mit

$$\begin{aligned}\langle \vec{p}_1 \vec{p}_2 | \vec{r}_1 \vec{r}_2 \rangle &= \exp \left[\frac{i}{\hbar} \vec{p}_1 \vec{r}_1 \right] \exp \left[\frac{i}{\hbar} \vec{p}_2 \vec{r}_2 \right] , \\ \langle \vec{r}_1 \vec{r}_2 | \vec{p}_1' \vec{p}_2' \rangle &= \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \vec{p}_1' \vec{r}_1 \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \vec{p}_2' \vec{r}_2 \right] ,\end{aligned}$$

erhält man für die drei Anteile in Gl. (3.16)

$$\begin{aligned}\text{(I)} &= Ze \sum_{\vec{p}_1 \vec{p}_1' \vec{p}_2 \vec{p}_2'} \langle n\vec{P} | \vec{p}_1 \vec{p}_2 \rangle \langle \vec{p}_1' \vec{p}_2' | \alpha (\vec{P} + \vec{q}) \rangle \delta(\vec{p}_1 + \vec{q} - \vec{p}_1') \delta(\vec{p}_2 - \vec{p}_2') , \\ \text{(II)} &= -e \sum_{\vec{p}_1 \vec{p}_1' \vec{p}_2 \vec{p}_2'} \langle n\vec{P} | \vec{p}_1 \vec{p}_2 \rangle \langle \vec{p}_1' \vec{p}_2' | \alpha (\vec{P} + \vec{q}) \rangle \delta(\vec{p}_1 - \vec{p}_1') \delta(\vec{p}_2 + \vec{q} - \vec{p}_2') , \\ \text{(III)} &= -e \sum_b^{(\text{bound})} \sum_{\vec{p}_1 \vec{p}_1' \vec{p}_2 \vec{p}_2'} \langle n\vec{P} | \vec{p}_1 \vec{p}_2 \rangle \langle \vec{p}_1' \vec{p}_2' | \alpha (\vec{P} + \vec{q}) \rangle \delta(\vec{p}_2 - \vec{p}_2') \\ &\quad \times \frac{1}{\Omega_0^2} \int d^3 r e^{i\vec{q}\vec{r}/\hbar} \int d^3 r_1 e^{i(\vec{p}_1 - \vec{p}_1')\vec{r}_1/\hbar} n_b(\vec{r} - \vec{r}_1) .\end{aligned}\tag{3.17}$$

Zwei Summen lassen sich mit Hilfe der Deltafunktionen lösen. Die drei Terme liefern dann

$$\begin{aligned}\text{(I)} &= Ze \sum_{\vec{p}_1 \vec{p}_2} \langle n\vec{P} | \vec{p}_1 \vec{p}_2 \rangle \langle \vec{p}_1 + \vec{q} \vec{p}_2 | \alpha (\vec{P} + \vec{q}) \rangle \\ &= Ze \sum_{\vec{p}_1 \vec{p}_2} \Psi_{n\vec{P}}^*(\vec{p}_1, \vec{p}_2) \Psi_{\alpha(\vec{P}+\vec{q})}(\vec{p}_1 + \vec{q}, \vec{p}_2) ,\end{aligned}\tag{3.18}$$

$$\begin{aligned}\text{(II)} &= -e \sum_{\vec{p}_1 \vec{p}_2} \langle n\vec{P} | \vec{p}_1 \vec{p}_2 \rangle \langle \vec{p}_1 \vec{p}_2 + \vec{q} | \alpha (\vec{P} + \vec{q}) \rangle \\ &= -e \sum_{\vec{p}_1 \vec{p}_2} \Psi_{n\vec{P}}^*(\vec{p}_1, \vec{p}_2) \Psi_{\alpha(\vec{P}+\vec{q})}(\vec{p}_1, \vec{p}_2 + \vec{q}) ,\end{aligned}\tag{3.19}$$

$$\begin{aligned}\text{(III)} &= -e \sum_b^{(\text{bound})} \sum_{\vec{p}_1 \vec{p}_1' \vec{p}_2 \vec{p}_2'} \langle n\vec{P} | \vec{p}_1 \vec{p}_2 \rangle \langle \vec{p}_1' \vec{p}_2' | \alpha (\vec{P} + \vec{q}) \rangle \delta(\vec{p}_2 - \vec{p}_2') \\ &\quad \times \frac{1}{\Omega_0^2} \int d^3 r_1 e^{i(\vec{p}_1 + \vec{q} - \vec{p}_1')\vec{r}_1/\hbar} \int d^3 r_\Delta e^{i\vec{q}\vec{r}_\Delta/\hbar} n_b(\vec{r}_\Delta) \\ &= -e \sum_b^{(\text{bound})} \sum_{\vec{p}_1 \vec{p}_2} \langle n\vec{P} | \vec{p}_1 \vec{p}_2 \rangle \langle \vec{p}_1 + \vec{q} \vec{p}_2 | \alpha (\vec{P} + \vec{q}) \rangle \frac{1}{\Omega_0} \int d^3 r_\Delta e^{i\vec{q}\vec{r}_\Delta/\hbar} n_b(\vec{r}_\Delta) \\ &= -e \sum_b^{(\text{bound})} \sum_{\vec{p}_1 \vec{p}_2} \Psi_{n\vec{P}}^*(\vec{p}_1, \vec{p}_2) \Psi_{\alpha(\vec{P}+\vec{q})}(\vec{p}_1 + \vec{q}, \vec{p}_2) \frac{1}{\Omega_0} \int d^3 r_\Delta e^{i\vec{q}\vec{r}_\Delta/\hbar} n_b(\vec{r}_\Delta) .\end{aligned}\tag{3.20}$$

Das Ortsintegral kann umbenannt werden, $\vec{r}_\Delta = \vec{r}$. Wir erhalten Matrixelemente mit einer vom Impulsübertrag abhängigen Ionenladung,

$$M_{n\alpha}^0(\vec{q}) = \sum_{\vec{p}_1, \vec{p}_2} \Psi_{n\vec{P}}^*(\vec{p}_1, \vec{p}_2) \left[Z(\vec{q}) e \Psi_{\alpha(\vec{P}+\vec{q})}(\vec{p}_1 + \vec{q}, \vec{p}_2) - e \Psi_{\alpha(\vec{P}+\vec{q})}(\vec{p}_1, \vec{p}_2 + \vec{q}) \right] , \quad (3.21)$$

$$Z(\vec{q}) = Z - \sum_b^{(\text{bound})} \frac{1}{\Omega_0} \int d^3r e^{i\vec{q}\vec{r}/\hbar} n_b(\vec{r}) . \quad (3.22)$$

Bei verschwindendem Impulsübertrag liefert die Summe der Bindungszustände gerade die Zahl der gebundenen Elektronen und es ergibt sich die Ionenladung wie in der punktförmigen Näherung,

$$Z(\vec{q} \rightarrow 0) = Z - N_{\text{bound}} = Z_{\text{ion}} .$$

Für große Übertragungsimpulse $\vec{q} \rightarrow \infty$ verschwinden die Integrale und es bleibt die volle Kernladung übrig,

$$Z(\vec{q} \rightarrow \infty) = Z .$$

Dies ist leicht zu sehen, wenn man z.B. die Entwicklung der Exponentialfunktion in Partialwellen betrachtet. Bei anwachsendem \vec{q} nimmt der Beitrag der räumlichen Verteilung der Bindungszustände in Gl. (3.22) immer weiter ab, bis nur noch der punktförmige Term des Kern übrig ist. Die mit wachsendem Übertragungsimpuls steigende Ionenladung entspricht einer kontinuierlichen Ionisation der gebundenen Elektronen. $Z(\vec{q})$ kann als Kopplungsstärke zwischen dem Ion und den Plasmaelektronen verstanden werden. In die Betrachtung hier werden ausschließlich schwache Störer-Strahler-Kopplungen und geringe Impulsüberträge einbezogen, so dass die Ladung $Z(\vec{q})$ nur wenig von der Ionenladung Z_{ion} abweicht.

Bei der Interpretation der Wellenfunktionen Ψ ist zu berücksichtigen, dass es sich um N-Teilchenzustände handelt, die im Wesentlichen aber nur von zwei Impulsen abhängen. Die Indizes n und α stehen für eine spezielle Konfiguration der N Teilchen. Sie unterscheiden sich meist nur in ein oder zwei unterschiedlich besetzten Einteilchenzuständen. Die Impulse beziehen sich mit \vec{p}_1 auf das Rest-Ion als Ganzes bzw. mit \vec{p}_2 nur auf das Übergangselektron. Weiter unten wird gezeigt, wie sich das Problem von Vielteilchenwellenfunktionen auf Einteilchenwellenfunktionen reduzieren lässt (Gl. (3.26)).

Mit Schwerpunkt- und Relativimpulsen sowie der Separation der Wellenfunktionen in interne (N-Teilchen-)Bindungszustände und ebene Wellen der Schwerpunktbewegung,

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \vec{p}_1 + \vec{p}_2 , & \vec{p} &= \frac{m_1 \vec{p}_2 + m_2 \vec{p}_1}{m_1 + m_2} , \\ \Psi_{n\vec{P}}(\vec{p}_1, \vec{p}_2) &= \psi_n(\vec{p}) \psi_{\vec{P}}, & M &= m_1 + m_2 = m_{\text{ion}} + m_e , \\ \Psi_{\alpha(\vec{P}+\vec{q})}(\vec{p}_1 + \vec{q}, \vec{p}_2) &= \psi_{\alpha} \left(\vec{p} - \frac{m_e}{M} \vec{q} \right) \psi_{(\vec{P}+\vec{q})} , \\ \Psi_{\alpha(\vec{P}+\vec{q})}(\vec{p}_1, \vec{p}_2 + \vec{q}) &= \psi_{\alpha} \left(\vec{p} + \frac{m_{\text{ion}}}{M} \vec{q} \right) \psi_{(\vec{P}+\vec{q})} , \end{aligned}$$

folgt

$$M_{n\alpha}^0(\vec{q}) = \sum_{\vec{p}} \psi_n^*(\vec{p}) \left[Z(\vec{q}) e \psi_\alpha(\vec{p} - \frac{m_e}{M} \vec{q}) - e \psi_\alpha(\vec{p} + \frac{m_{\text{ion}}}{M} \vec{q}) \right] \psi_{\vec{p}}^* \psi_{(\vec{p}+\vec{q})} . \quad (3.23)$$

Wir betrachten nur kleine Impulsüberträge, daher lässt sich die Änderung der Schwerpunktbewegung vernachlässigen,

$$\sum_{\vec{p}} \psi_{\vec{p}}^* \psi_{(\vec{p}+\vec{q})} \approx \sum_{\vec{p}} \psi_{\vec{p}}^* \psi_{\vec{p}} = 1 .$$

Tatsächlich sind von den Integralen im Real- und Imaginärteil der Selbstenergie (Gl. (3.8) und Gl. (3.10)) nur für kleine Übertragungsimpulse $|\vec{q}|$ signifikante Beiträge zu erwarten. Dies ist konform mit der Näherung schwacher Störer-Strahler-Wechselwirkung.

Damit haben wir gezeigt, wie man die Matrixelemente, die aus dem Zweiteilchenbild für punktförmige Teilchen bekannt sind, auch für Übergänge in ausgedehnten Ionen benutzen kann. Sie unterscheiden sich formal allein darin, dass die Ladung $Z(q)$ im ionischen Anteil der Matrixelemente von Impulsübertrag des Plasmas abhängt.

3.4 Berechnung der Matrixelemente und Selbstenergien

Zur Berechnung der Matrixelemente ist es sinnvoll, die Wellenfunktionen im Impulsraum durch die Fouriertransformierten der Wellenfunktionen im Ortsraum auszudrücken, da diese z.B. durch Roothaan-Hartree-Fock-Rechnungen relativ leicht zu bestimmen sind (siehe Kap. 4.1). Berücksichtigt man die unterschiedlichen Massen von Elektron und Rest-Ion, sieht man, dass sich im Wesentlichen nur der Impuls des Elektrons ändert: $\vec{p} - \frac{m_e}{M} \vec{q} \approx \vec{p}$ und $\vec{p} + \frac{m_{\text{ion}}}{M} \vec{q} \approx \vec{p} + \vec{q}$.

$$\begin{aligned} M_{n\alpha}^0(\vec{q}) &= \sum_{\vec{p}} \psi_n^*(\vec{p}) \left[Z(\vec{q}) e \psi_\alpha(\vec{p} - \frac{m_e}{M} \vec{q}) - e \psi_\alpha(\vec{p} + \frac{m_{\text{ion}}}{M} \vec{q}) \right] \\ &= \frac{1}{\Omega_0} \int d^3r Z(\vec{q}) e \psi_n^*(\vec{r}) \psi_\alpha(\vec{r}) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \frac{m_e}{M} \vec{q} \vec{r} \right] \\ &\quad - \frac{1}{\Omega_0} \int d^3r e \psi_n^*(\vec{r}) \psi_\alpha(\vec{r}) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \frac{m_{\text{ion}}}{M} \vec{q} \vec{r} \right] , \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$M_{n\alpha}^0(\vec{q}) \approx \frac{1}{\Omega_0} \int d^3r Z(\vec{q}) e \psi_n^*(\vec{r}) \psi_\alpha(\vec{r}) - \frac{1}{\Omega_0} \int d^3r e \psi_n^*(\vec{r}) \psi_\alpha(\vec{r}) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \vec{q} \vec{r} \right] . \quad (3.25)$$

Dabei ist zu beachten, dass \vec{r} eine Vielteilchenkoordinate ist, die die Ortskoordinaten der einzelnen Elektronen enthält. Es gilt also $\int d^3r = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \cdots \int d^3r_N$, $\Omega_0 = \Omega^N$ und $\psi_n(\vec{r}) = \psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N)$.

Zur Auswertung der Matrixelemente wird ein Separationsansatz benutzt. Wir nehmen hier vereinfachend an, dass die Vielteilchenwellenfunktion ψ als Produkt der beteiligten Einteilchenwellenfunktionen φ beschrieben werden kann. Zudem soll der virtuelle Übergang nur jeweils einen Besetzungszustand ändern. Dass heißt, der Impuls \vec{q} verursacht den virtuellen Übergang eines Elektrons aus dem Einteilchenzustand φ_N in den Einteilchenzustand φ'_N . Es ergibt sich

$$\begin{aligned}
 \psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N) &= \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \cdots \varphi_N(\vec{r}_N) , \\
 \psi_\alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N) &= \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \cdots \varphi_{N'}(\vec{r}_N) , \\
 \frac{1}{\Omega_0} \int d^3r \psi_n^*(\vec{r}) \psi_\alpha(\vec{r}) \exp[i\vec{q}\vec{r}/\hbar] &= \frac{1}{\Omega} \int d^3r_1 \varphi_1^*(\vec{r}_1) \varphi_1(\vec{r}_1) \frac{1}{\Omega} \int d^3r_2 \varphi_2^*(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_2) \cdots \\
 &\quad \times \frac{1}{\Omega} \int d^3r_N \varphi_N^*(\vec{r}_N) \varphi_{N'}(\vec{r}_N) \exp[i\vec{q}\vec{r}_N/\hbar] \\
 &= \frac{1}{\Omega} \int d^3r_N \varphi_N^*(\vec{r}_N) \varphi_{N'}(\vec{r}_N) \exp[i\vec{q}\vec{r}_N/\hbar] \\
 &:= \frac{1}{\Omega_0} \int d^3r \varphi_n^*(\vec{r}) \varphi_\alpha(\vec{r}) \exp[i\vec{q}\vec{r}/\hbar] . \tag{3.26}
 \end{aligned}$$

Das Problem lässt sich so von Vielteilchen- auf Einteilchengrößen reduzieren.

Analog lässt sich die Dichte der gebundenen Elektronen in $Z(\vec{q})$ auf die Summe der Einteilchenwahrscheinlichkeitsdichten reduzieren,

$$Z(\vec{q}) = Z - \sum_b^{(\text{bound})} \frac{1}{\Omega_0} \int d^3r e^{i\vec{q}\vec{r}/\hbar} n_b(\vec{r}) = Z - \sum_b^{(\text{bound})} \frac{1}{\Omega_0} \int d^3r e^{i\vec{q}\vec{r}/\hbar} |\varphi_b(\vec{r})|^2 . \tag{3.27}$$

Mit dem transformierten Überlappintegral,

$$P_{n\alpha}(\vec{q}) = \frac{1}{\Omega_0} \int d^3r e^{i\vec{q}\vec{r}/\hbar} \varphi_n^*(\vec{r}) \varphi_\alpha(\vec{r}) ,$$

lassen sich die Matrixelemente dann kompakt schreiben,

$$M_{n\alpha}^0(\vec{q}) = \left[Z - \sum_b^{(\text{bound})} P_{bb}(\vec{q}) \right] e P_{n\alpha}(0) - e P_{n\alpha}(\vec{q}) . \tag{3.28}$$

Der erste Summand beschreibt den Anteil des Kerns und der in den Einteilchenzuständen φ_b gebundenen, unveränderten Elektronen. Der zweite Summand beschreibt den Anteil des Elektrons, das den virtuellen Übergang im Ion ausführt.

Entwickelt man den Exponentialfaktor in $P_{n\alpha}$ in Partialwellen und sind die Einteilchenorbitale bekannt, lassen sich die Matrixelemente auswerten. Zur Berechnung der Matrixelemente (3.28) ist über die drei Ortsvariablen zu integrieren. Zusätzlich wird zur Bestimmung der Selbstenergie (3.8) und (3.10), auch über die drei Variablen des Impulsübertrags integriert. Damit ergibt sich ein recht komplexes numerisches Problem.

Für einzelne Ionenkonfigurationen und Plasmabedingungen wurden die Verschiebung und die Verbreiterung der am K_α - und K_β -Übergang beteiligten Zustände nach dem eben beschriebenen Schema berechnet. Jedoch lieferten die virtuellen Übergänge des Elektrons, das den realen K-Übergang vollzieht, nur sehr geringe Selbstenergiebeiträge. Die Effekte waren zwei Größenordnungen kleiner als es die experimentellen Befunde erwarten ließen.

In den Berechnungen wurde vernachlässigt, dass in den Selbstenergiebeiträgen des gesamten Ions berücksichtigt werden muss, dass alle Bindungselektronen virtuelle Übergänge ausführen können. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit für virtuelle Übergänge der äußeren Elektronen am größten, da sie keine weiteren (besetzten) Schalen überspringen müssen.

Die Beiträge können jedoch nicht einfach aufaddiert werden. Es muss eine geeignete Kopplung zwischen dem realen Übergang im Innern und den virtuellen Übergängen der äußeren Schale gefunden werden. Bildlich wäre dies ein plasmainduzierter, virtueller Augerprozess. Dieser ist in dem bisher dargelegten Zweiteilchenbild nicht abbildbar.

Eine theoretische Beschreibung im Rahmen des Greenfunktionen-Formalismus und die tatsächliche numerische Auswertung bilden nach wie vor eine große Herausforderung und lassen Raum für zukünftige Untersuchungen.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird ein anderer Zugang zu den Linienprofilen im Plasma dargestellt. Das folgende Kapitel widmet sich einem störungstheoretischen Ansatz, der geeignet ist Energieniveau- und Linienverschiebungen zu beschreiben. Auch dabei ist der Vielzahl von Elektronen auf L- und M-Schale hohe Aufmerksamkeit zu widmen. Es wird gezeigt, dass das spektrale Profil maßgeblich von den unterschiedlichen Anregungs- und Ionisationszuständen des Ionenmixes im Plasma geprägt ist.

Wie wir gesehen haben, sind verschiedene Mechanismen für eine Linienverbreiterung verantwortlich. Für die Innerschalenübergänge der in Kap. 6 untersuchten Systeme können Doppler- und Starkeffekt aber vernachlässigt werden.

Die Dopplerverbreiterung der Linien thermischer Strahler ergibt sich aus [4]

$$\Delta E_{\text{Doppler}} = \hbar\omega_0 \frac{1}{c} \sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{m_{\text{ion}}}}. \quad (3.29)$$

Da in den Experimenten nur Temperaturen ≤ 50 eV erreicht werden, ergibt sich für K_α maximal $\Delta E_{\text{Doppler}} = 0.35$ eV. Neben der thermischen Bewegung könnte auch die Ausdehnung des Plasmas eine Dopplerverbreiterung verursachen. Da die Emissionszeiten aber auf ps-Skala liegen, tritt während der Abstrahlung noch keine signifikante Expansionsbewegung der Ionen auf.

Darüber hinaus wurden von Stambulchik *et al.* Molekular-Dynamik-Simulationen zum Einfluss des Starkeffekts auf K_α -Linien in Titanplasmen durchgeführt. Daraus ergab sich eine plasmaabhängige Verbreiterung $\Delta E_{\text{Stark}} \leq 0.2$ eV [41, 42, 43]. Damit liegen sowohl die Doppler- als auch die Starkverbreiterung meist unterhalb (im Extremfall an der Grenze) des experimentellen Auflösungsvermögens des Spektrometers von 0.3 eV.

Die konsistente Beschreibung einer Linienverbreiterung auf Grund der Wechselwirkung mit Plasmaelektronen (in Analogie zur Linienverschiebung) bleibt hier offen. Für die Linienbreiten wird in dieser Arbeit auf empirische Werte zurück gegriffen (siehe Kap. 6.1).

Diese enthalten zum einen die natürlichen Lebensdauern der betrachteten Zustände, zum anderen im Falle des kalten Metalls auch Wechselwirkungen mit dem umgebenden Medium.

K 4

Störungstheoretische Beschreibung von Linienspektren dichter Plasmen

Unter der Annahme schwacher Störer-Strahler-Wechselwirkung behandeln wir im Folgenden mittelschwere Elemente, deren Struktur im Plasma modifiziert, aber nicht völlig vernichtet wird. Der Beschreibung von Linienemission im Medium wird ein störungstheoretischer Ansatz zu Grunde gelegt. Das heißt, das Problem wird in zwei Anteile zerlegt: Zunächst beschreiben wir den Strahler ohne umgebendes Medium. Dann wird die Umgebung als Störung des Strahlers betrachtet und wir untersuchen, wie er dadurch beeinflusst wird. Dabei ist zu beachten, dass diese Zerlegung nur angewendet werden sollte, wenn der Einfluss des Mediums gering ist.

Im kommenden Abschnitt erfolgt zunächst die Untersuchung des ungestörten Emitters. Es wird gezeigt, wie Energieniveaus sowie Wellenfunktionen bestimmt werden und sich aus den Niveaus Emissions- und Ionisationsenergien ergeben.

Die beiden weiteren Abschnitte dieses Kapitels untersuchen dann den Einfluss des Störplasmas. Die wesentlichen Punkte sind dabei die Verschiebung der Emissionsenergien und die Absenkung der Ionisationsenergie.

4.1 Emission des isolierten Strahlers

Wir betrachten hier ein isoliertes Ion, das nicht von seiner Umgebung beeinflusst wird. Dieses Ion emittiert Linienstrahlung, wenn es aus einem angeregten Zustand in einen weniger angeregten Zustand übergeht. Die Emissionsenergie entspricht der Energiedifferenz der beiden Zustände.

Bei wasserstoffartigen Teilchen mit nur einem Elektron ist diese Differenz durch die unterschiedlichen Bindungsenergien der am Übergang beteiligten Orbitale gegeben. Bei Teilchen mit mehreren Elektronen tragen auch Wechselwirkungen untereinander zur Energiedifferenz bei. Fällt ein Elektron z.B. aus einer mehrfach besetzten M-Schale in ein Loch der K-Schale, ordnen sich die restlichen M-Elektronen so um, dass unter der

gegebenen Konfiguration wieder der energetisch günstigste Zustand entsteht. Es genügt an dieser Stelle also nicht, nur das Übergangselektron zu betrachten. Zur Bestimmung der Emissionsenergie muss die gesamte Elektronenverteilung berücksichtigt werden. Eine schnelle und übersichtliche Näherungslösung dieses Vielteilchenproblems lässt sich mit dem Hartree-Fock-Verfahren geben.

4.1.1 Konfigurationsabhängige Berechnung der Hartree-Fock-Energie eines N-Teilchen Zustandes

Zur Bestimmung der Zustände eines Atoms oder Ions ist seine Eigenwertgleichung,

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{zeitunabhängige Schrödingergleichung}) , \quad (4.1)$$

zu lösen. Dabei ist H der Hamiltonian, der Operatoren für kinetische und potentielle Energie sowie mögliche externe Felder in sich vereint. Die zum Hamiltonian gehörigen Eigenwerte E geben die Energiezustände und die Eigenfunktionen Ψ die entsprechenden Wellenfunktionen zu diesen Zuständen an.

Die Eigenwertgleichung lässt sich aber nur für die wenigsten Fälle analytisch lösen. Möglich ist eine Lösung z.B. für das Zweiteilchenproblem der Bindungszustände in Wasserstoff. In Relativkoordinaten enthält der Hamiltonian dann nur den kinetischen Term der Elektronenbewegung ($-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$) und die Coulombwechselwirkung zwischen Kern und Elektron ($-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$). Die Lösungen dieses Eigenwertproblems sind hinreichend bekannt: Die Energieeigenwerte ergeben sich zu $-13.6 \text{ eV} \cdot \frac{Z^2}{n^2}$, mit Z als Kernladung sowie n als Hauptquantenzahl, und die Eigenfunktionen sind die nach Quantenzahlen geordneten Wasserstofforbitale.

In Systemen mit zwei und mehr Elektronen treten im Hamiltonian auch Wechselwirkungen zwischen den Elektronen auf. Durch diese Beiträge lässt sich die Gleichung nicht mehr separieren. Um trotzdem eine analytische Lösung angeben zu können, müssen Näherungen wie der Hartree-Fock-Ansatz heran gezogen werden. Bei diesem wird ein effektives Zwei-Körper-Problem konstruiert, indem sich jeweils ein Elektron im mittleren Feld des Kerns und der anderen Elektronen bewegt. Die Korrelationsterme auf Grund direkter Elektron-Elektron-Wechselwirkungen werden in diesem Verfahren vernachlässigt.

Alternative Zugänge können diese Wechselwirkungsbeiträge zu einem gewissen Grad berücksichtigen [7, 44]: Die Dichtefunktional-Theorie kennt verschiedene lokale und nichtlokale Näherungen für die Austauschkorrelationsbeiträge. Diese lassen sich aber nicht mehr analytisch angeben, sondern werden in den iterativen Berechnungen durch numerische Integration bestimmt. Eine andere Methode, die configuration interaction genannt wird, nutzt die Tatsache, dass sich ein quantenmechanisches System nie völlig im Grundzustand befindet, um Elektronenkorrelationen auszudrücken. Dazu wird die Vielteilchenwellenfunktion durch eine Superposition von Slaterdeterminanten der Konfigurationen verschiedener Anregungszustände gebildet. Da die Berechnung iterativ erfolgt, muss man sich häufig auf eine begrenzte Zahl von Anregungszuständen beschränken. Da-

neben gibt auch störungstheoretische Methoden, die die verschiedenen Konfigurationen erst nach der Iteration überlagern [7, 9].

Das Hartree-Fock- (HF) bzw. Roothaan-Hartree-Fock- (RHF) Verfahren, auf dem auch heute noch ein Großteil der Berechnungen elektronischer Strukturen basiert, wurde bereits in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts von Hartree [45], Slater [6, 46], Roothaan [47] und anderen entwickelt. Es konnte sich aber erst mit der steigenden Rechen- und Speicherkapazität moderner Computer zu voller Blüte entfalten. Eine detaillierte Übersicht der Verfahren wurde von mir bereits in meiner Diplomarbeit gegeben [48] und lässt sich unter anderem auch in [49, 9] finden. Hier werden nur noch einmal kurz die wichtigsten Aspekte wiederholt.

Das Roothaan-Hartree-Fock-Verfahren

Ausgangspunkt ist die Annahme, dass sich die Gesamtwellenfunktion eines Systems aus N Fermiteilchen $\Psi(1\dots N)$ als antisymmetrisches Produkt von Einteilchenzuständen $u_i(k)$ ausdrücken lässt,

$$\Psi(1\dots N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & \dots & u_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ u_N(1) & \dots & u_N(N) \end{vmatrix} \quad (\text{Slaterdeterminante}) . \quad (4.2)$$

Diese Darstellung gilt insbesondere für geschlossene Elektronenschalen. Bei offenen Schalen ist eine Linearkombination von Slaterdeterminanten entsprechend der Zustände und statistischen Gewichte zu benutzen. Dabei muss sowohl die Normierung der Einteilchen- als auch die der Vielteilchenwellenfunktionen erhalten bleiben. Weiterhin wird angenommen, dass sich im Ortsraum die Wellenfunktion von Elektron k im Einteilchenzustand i in Orts- und Spinfunktion separieren lässt,

$$u_i(k) = \varphi_i(r_k) \chi(k) . \quad (4.3)$$

Für das isolierte Atom oder Ion ergibt sich der Vielteilchen-Hamiltonian

$$H = \sum_{k=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} \right) + \sum_{\substack{k,k'=1 \\ k < k'}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kk'}} = \sum_{k=1}^N H_k + \sum_{\substack{k,k'=1 \\ k < k'}}^N H_{kk'} . \quad (4.4)$$

Die Einteilchenbeiträge H_k enthalten die kinetischen Terme und die Kernanziehung, die Zweiteilchenbeiträge $H_{kk'}$ beschreiben die Coulombabstoßung von jeweils zwei Elektronen. Andere positive und negative Ladungen, z.B. mehrere Kerne in Molekülen, können analog eingebaut werden. Aus der Schrödingergleichung kann man dann, unter geschicktem Zusammenfassen und Ausnutzen der Spineigenschaften, ein Funktional der Energiezustände in Abhängigkeit der Einteilchenortszustände finden. Mit Hilfe der Variations- theorie lässt sich der Grundzustand des gesamten Systems aus Minimierung dieses Energiefunktionalen bestimmen [48, 47]. Es ergibt sich folgendes Gleichungssystem, die Hartree-Fock-Gleichungen für Systeme mit geschlossenen Schalen,

$$F_r \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad i = 1 \dots N/2 \dots, \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} F_r &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \sum_j 2J_j(r) - K_j(r) \\ &= H_r + \sum_j 2J_j(r) - K_j(r) \quad (\text{Fockoperator}), \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$J_j(r) \varphi_i(r) = \varphi_i(r) \int dr' \varphi_j^*(r') H_{rr'} \varphi_j(r') \quad (\text{Coulombterm}), \quad (4.7)$$

$$K_j(r) \varphi_i(r) = \varphi_j(r) \int dr' \varphi_j^*(r') H_{rr'} \varphi_i(r') \quad (\text{Austauschterm}). \quad (4.8)$$

Dabei ist $H_{rr'} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0(r-r')}$. Es ist zu beachten, dass die Coulomb- und Austauschsterme nicht lokal sind. Dadurch sind die Hartree-Fock-Gleichungen nicht diagonal, neben dem Index i treten immer auch Terme in j auf.

Eine Erweiterung auf offene Schalen ist analog möglich. Im Ansatz für Ψ treten dann Slaterdeterminanten auf in denen mindestens ein Ortsorbital $\varphi_i(r_k)$ nur mit einem Elektron besetzt ist. Dies führt zu einer Asymmetrie in den Spinsorten und verschiedenen Feinstrukturkomponenten. Dadurch ergeben sich nach der Energievariation zusätzliche Termen in den Hartree-Fock-Gleichungen [6, 47, 9].

Die Gleichungen zeigen große Ähnlichkeit mit der ursprünglichen Schrödingergleichung, beschreiben jetzt aber nur jeweils ein Elektron im Feld des Kerns und der anderen Elektronen. Der Hamiltonoperator wird durch den Fockoperator ersetzt, der neben kinetischen und Kerntermen in H_r auch Coulomb- und Austauschwechselwirkungen enthält. Die Eigenwerte des Fockoperators ε_i sind die entsprechenden Orbitalenergien und die Eigenfunktionen $\varphi_i(r)$ die räumlichen Einteilchenwellenfunktionen der Elektronen. Dabei ist zu beachten, dass sich die Gesamtenergie des Ions nicht direkt aus der Summe der ε_i ergibt, da die potentielle Energie doppelt gezählt werden würde [45, 8]. ε_i sind eher als Ablöseenergie des entsprechenden Elektrons zu verstehen. Die energetisch niedrigsten $N/2$ Lösungen dieses Systems beschreiben doppelt besetzte Einteilchenzustände. Alle weiteren Lösungen sind im Grundzustand unbesetzte (virtuelle) Orbitale. Gerade diese Orbitale spielen bei der Beschreibung von Anregungszuständen und virtuellen Übergängen eine wesentliche Rolle (siehe Kap. 4.1.2 und 4.2.2).

Die selbstkonsistenten HF-Gleichungen lassen sich iterativ lösen. Da den Elektronen in diesem Ansatz keine formal festgelegten Orbitale zugeschrieben werden, kann das Verfahren bei ungünstiger Wahl der Startbedingung viele Iterationen bis zur Konvergenz benötigen. Der Prozess kann beschleunigt werden, wenn die Form der Orbitale vor der Iteration festgelegt wird, z.B. durch eine Superposition bestimmter einfacher Funktionen (Primitiven). Die Orbitale können dann nur noch in der Zusammensetzung dieser Funktionen variieren. Das Optimierungsproblem verlagert sich auf die Gewichte der einzelnen Primitiven. Dies ist das RHF-Verfahren.

Es ergibt sich eine Hierarchie von Wellenfunktionen: Die Vielteilchenwellenfunktion $\Psi(1 \dots N)$, setzt sich aus den Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_i(r)$ zusammen, welche wiederum aus Primitiven $X_j(r)$ bestehen, $\varphi_i(r) = \sum_j C_{i,j} X_j(r)$. Die Koeffizienten $C_{i,j}$

bestimmen dabei den Einfluss der einzelnen Primitiven. Alle Funktionen in dieser Hierarchie sind normiert.

Als Primitive können beliebige Funktionen benutzt werden. Am meisten verbreitet sind skalierte Wasserstofforbitale und Gaußkurven bzw. festgelegte Superpositionen dieser Funktionen. Üblicherweise sind die Primitiven normiert, aber weder orthogonal noch vollständig. Führt man die Variation analog zu oben durch, lässt sich wieder ein Gleichungssystem für die Bestimmung des Grundzustandes gewinnen, die Roothaan-Hartree-Fock-Gleichungen [47],

$$\tilde{F} \vec{c}_i = \varepsilon_i \tilde{S} \vec{c}_i \quad i = 1 \dots N/2 \dots, \quad (4.9)$$

$$\vec{c}_i = \begin{pmatrix} C_{i,1} \\ C_{i,2} \\ \vdots \\ C_{i,j} \end{pmatrix}, \tilde{F} = \begin{pmatrix} F_{11} & \cdots & F_{1k} \\ \vdots & & \vdots \\ F_{j1} & \cdots & F_{jk} \end{pmatrix}, \tilde{S} = \begin{pmatrix} S_{11} & \cdots & S_{1k} \\ \vdots & & \vdots \\ S_{j1} & \cdots & S_{jk} \end{pmatrix},$$

$$F_{jk} = \int d^3r X_j^* F_r X_k, \quad S_{jk} = \int d^3r X_j^* X_k.$$

An Stelle der Einteilchenwellenfunktion steht nun der Vektor \vec{c}_i , der die Koeffizienten der einzelnen Primitiven enthält. F_r ist wieder der Fockoperator und \tilde{S} die Überlappmatrix der Einteilchenorbitale. Ausgehend von einem bestimmten Set von Orbitalen als Startbedingung lassen sich die Gleichungen dann iterativ lösen.

Lösungen mit Gaussian 03

Es gibt eine Reihe von Computerprogrammen zur Lösung der RHF-Gleichungen. Die im Folgenden aufgeführten Ergebnisse zu Emissions- und Ionisationsenergien stammen aus Lösungen mit dem Programmpaket Gaussian 03 (G03 [50]). Eine genauere Beschreibung der Anwendung von G03 findet sich ebenfalls in meiner Diplomarbeit [48] und in [9]. An dieser Stelle werden nur die für das Verständnis der Arbeit relevanten Fakten angegeben sowie Vor- und Nachteile diskutiert.

G03 ist ein in der Chemie weit verbreiteter Code zur ab initio Berechnung der Elektronenstruktur in Atomen, Molekülen und periodischen Festkörpern. Betrachtet man ein einzelnes Atom oder Ion im Grundzustand, genügt es für die RHF-Rechnungen Element, Ladung und Spinmultiplizität anzugeben. Welche Primitiven benutzt werden, wird durch die Wahl des sogenannten Basissets bestimmt. G03 stellt eine Auswahl unterschiedlich großer Basen zu Verfügung, die die Basisfunktionen X_j für die Einteilchenwellenfunktion φ_{nlm} festlegen. Die Basisfunktionen in G03 sind wiederum aus gaußartigen Funktionen $G_p(\vec{r})$ (gaussian type orbitals GTOs) zusammengesetzt. Durch die formal einfachere Struktur der GTOs ergibt sich gegenüber wasserstoffartigen Basisfunktionen eine signifikante Verkürzung der Rechenzeit [49].

$$\varphi_{nlm}(\vec{r}) = \sum_j C_{nlm,j} X_j(\vec{r}),$$

$$X_j(\vec{r}) = \sum_p K_{j,p} G_p(\vec{r}) ,$$

$$G_p(\vec{r}) = N(\alpha) x^\lambda y^\mu z^\nu e^{-\alpha r^2} . \quad (4.10)$$

Die Koeffizienten K sind für ein bestimmtes Basisset vorgegeben, die Koeffizienten C werden mit der RHF-Prozedur iterativ bestimmt. Der Index $p = \lambda + \mu + \nu$ steht für den Quasi-Drehimpuls eines GTOs, da das Produkt der kartesischen Koordinaten mit den verschiedenen Exponenten den $r^{\text{Drehimpuls}}$ -Term der Wasserstofforbitale ersetzt. Im Gegensatz zu diesen sind die GTOs aber keine Lösung einer Eigenwertgleichung, d.h. auch wenn aus Gründen der Vertrautheit die Einteilung der Orbitale nach dem Schema (nlm) erfolgt, sind dies keine echten Quantenzahlen.

Die Klassifikation der Basissets erfolgt nach Anzahl und Art der benutzten Basisfunktionen sowie GTOs. Dabei skaliert die Genauigkeit der berechneten RHF-Energien mit der Größe des Basissets. Für vertrauenswürdige Ergebnisse sollte also eine möglichst große Basis gewählt werden. Es ist zu beachten, dass diese Skalierung nicht für die Orbitalfunktionen gilt. Mit steigender Größe des Basissets werden die Elektronenverteilungen ausgewaschen, da zum einen sogenannte diffuse Funktionen in die Basen eingebaut und zum anderen unterschiedliche Orbitale (z.B. s- und d-Orbitale) einander beigemischt werden [48, 49].

Für die Berechnungen in dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Sets von Basisfunktionen benutzt [50, 48]:

- Titan: Basis 6-31G*, diese enthält 19 Basisfunktionen bestehend aus 6, 3 oder einem GTO; d-Orbitale werden hinzu gefügt um Formänderung der Orbitale zu ermöglichen. Dies ist die Standardbasis für die meisten G03-Berechnungen. Die Superposition für φ_{nlm} enthält damit jeweils 52 Summanden.
- Chlor: Basis AUG-cc-pVTZ aus Dunning's korrelationskonsistentem Basisset. Die Basis enthält 50 Basisfunktionen, die Superposition für φ_{nlm} jeweils 119 Summanden. Dieses Basisset ist nicht für alle Elemente verfügbar.

Die Lösung der RHF-Gleichungen mit gaußartigem Basisset ist vorallem wegen der kürzeren Rechenzeiten deutlich weiter verbreitet als Berechnungen mit wasserstoffartiger Basis [49].

Der entscheidende Vorteil und ausschlaggebender Grund für die Benutzung von G03 in dieser Arbeit ist die Möglichkeit, Anregungszustände mit Löchern auf inneren Schalen zu erzeugen. Wie oben beschrieben, lassen sich mit dem RHF-Formalismus nicht nur die besetzten, sondern auch unbesetzte Einteilchenorbitale bestimmen. G03 bietet nun eine einfache Möglichkeit, aus der bekannten Lösung für den Grundzustand Anregungszustände zu konstruieren, indem besetzte und virtuelle Orbitale, also Elektronen und Löcher, vertauscht werden. Nach dem Tausch wird die RHF-Prozedur erneut durchlaufen, um die Energie des angeregten Zustands zu berechnen. Auf diese Weise werden im Folgenden sämtliche Energien der Ausgangs- und Endzustände der Emission und Ionisation in Abhängigkeit von ihrer spezifischen Elektronenkonfiguration bestimmt.

Die Konstruktion der Orbitale in G03 bringt jedoch auch Nachteile mit sich: Mit Blick auf offene Elektronenschalen ist zu beachten, dass Spin-auf und Spin-ab Elektronen (und Löcher) getrennte Teilsysteme der Gesamtkonfiguration bilden und G03 daher keine Übergänge zwischen verschiedenen Spinzuständen (Singulett, Triplett) zulässt. Darüber hinaus macht die Anzahl der Summanden in den Superpositionen die Verwendung der Wellenfunktionen in anderen Berechnungen schnell unhandlich, insbesondere wenn, wie in Kap. 3, über Produkte mehrerer Orbitale integriert wird. Die erzeugten Orbitale zeigen zudem oft eine recht starke Symmetrie in an- und absteigender Flanke der radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeit sowie unphysikalische Nullstellen (Knotenpunkte), die der Form der gaußartigen GTOs geschuldet sind. In Kap. 4.1.3 wird gezeigt, wie sich die Schwächen der G03-Wellenfunktionen umgehen lassen. Nicht umgehen lässt sich die Tatsache, dass GTOs keine Orbitale im Sinne der Lösung einer Schrödingergleichung sind. Insbesondere die vertraute Deklaration mit den Wasserstoff-Quantenzahlen ist nicht sauber definiert. Damit ist für diese Rechnungen auch die Frage nach der Spin-Bahn-Kopplung und der Feinstruktur der Energiezustände nicht ohne Weiteres zu beantworten [9, 49].

4.1.2 Bestimmung von Emissions- und Ionisationsenergien aus den Hartree-Fock-Rechnungen

In diesem Abschnitt bestimmen wir die ungestörten Linienspektren. Sie bilden den Ausgangspunkt zur Konstruktion synthetischer Spektrallinienprofile (Kap. 6). Darüber hinaus benötigt man die Ionisationsenergien der einzelnen Konfigurationen, um die Zusammensetzung eines Gemisches von Emittlern zu berechnen (Kap. 5). Die im Folgenden bestimmten Ionisations- und Emissionsenergien gelten für isolierte Ionen. In Kap. 4.2 wird gezeigt, wie sie eine Plasmaumgebung beeinflusst.

Mit den G03-Ergebnissen für die einzelnen Grund- und Anregungszustände der Ionen werden nun die gesuchten Energien berechnet. Die Iteration in G03 wird abgebrochen, sobald sich die Verteilung der Elektronendichte um weniger als ein Prozent ändert. Die von G03 angegebene Fehlergrenze für die hier betrachteten Energien liegt dann im unteren eV-Bereich [48, 50].

Die Ionisations- und Emissionsenergien ergeben sich aus den Differenzen der Hartree-Fock-Energien der Ausgangs- und Endzustände. Dabei wechselt in dieser Arbeit zwischen Anfangs- und Endkonfiguration nur ein Elektron seinen Platz. Das heißt, bei Ionisation wird das äußerste Elektron aus dem Ion entfernt und bei Emission fällt ein Elektron aus einer höheren Schale in ein tiefer liegendes Loch.

Ionisationsenergien

Schauen wir zunächst auf die Ionisationsenergien der für uns relevanten Zustände in Chlor und Titan. Diese werden zusammen mit der in Kap. 4.2 beschriebenen Absenkung des Kontinuums benötigt, um den temperatur- und dichteabhängigen Ladungszustand der Strahler im Medium zu bestimmen.

Abbildung 4.1 zeigt die Ionisationsenergien in Abhängigkeit von der Ionenladung. Die Betrachtung beginnt für Titan erst mit dem vierfach ionisierten Strahler, da die argonartige Konfiguration den Grundzustand der Metallionen im Festkörper darstellt (siehe Kap. 2.2). Fünffach ionisiertes Titan entspricht elektronisch dem Grundzustand von Chlor, d.h. in Abb. 4.1 werden ab Ti^{5+} auf beiden Seiten die gleichen elektronischen Konfigurationen durchlaufen. Wir betrachten dabei mehrere Konfigurationen pro Ionisationsstufe: den Grundzustand und Zustände mit jeweils einem angeregten Elektron in einer höheren Schale. Für geringe Ionenladungen besetzt das abzulösende Elektron ein 3p-, 3d- oder 4s-Orbital. Wird mit steigender Ionisation die 3s-Schale aufgebrochen, werden die 4s-Anregungszustände nicht mehr berücksichtigt.

Die gestrichelten Kurven in Abb. 4.1 geben einen quadratischen Fit an die G03-Datenpunkte an und verdeutlichen optisch die Struktur der Energieschalen. Denken wir zurück an Wasserstoff, sind diese Energieschalen durch $-13.6 \text{ eV } Z^2/n^2$ gegeben. Da die Ionisationsenergie zur Ablösung der Elektronen aufgebracht werden muss, ändert sich das Vorzeichen.

Für komplexe Atome kann dieses Ergebnis mit effektiven Kernladungen und Quantenzahlen als grobe Näherung betrachtet werden [46]. Die Energie einer Schale ist also proportional zu $Z_{\text{eff}}^2/n_{\text{eff}}^2$. Erhöhen wir jetzt die effektive Kernladung indem wir Elektronen entfernen,

$$\frac{(Z_{\text{eff}} + \Delta)^2}{n_{\text{eff}}^2} = \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n_{\text{eff}}^2} + c_1 \Delta + c_2 \Delta^2, \quad (4.11)$$

zeigt sich, dass die Energie in Abhängigkeit von der Ionisation einer Parabel folgt. Auch wenn dies nur eine grobe Näherung ist, sieht man, dass die tatsächlichen Vielteilchenlösungen in Abb. 4.1 diesem Verhalten durchaus entsprechen.

Ein Vergleich der Energieschalen von Chlor und Titan zeigt einige elementspezifische Unterschiede. In Titan erscheinen 4s-, 3d-, 3p- und 3s-Schale nahezu äquidistant, während in Chlor 4s und 3d fast übereinander liegen und eine kleine Lücke zu 3p und 3s bilden. Da all diese Prozesse aber energetisch eng benachbart sind, werden sie insgesamt als Ionisation der M-Schale aufgefasst. Sie werden durch eine große Energielücke von den Ionisationsprozessen der L-Schale getrennt, wie die blauen Punkte in Abb. 4.1 zeigen.

Mit den hier bestimmten, von der Konfiguration abhängigen Ionisationsenergien wird unter Berücksichtigung der Mediumeffekte in Kap. 5.3 die Plasmazusammensetzung bestimmt. Eine Tabelle der mit G03 berechneten Ionisationsenergien findet sich in App. B.

Emissionsenergien

Schauen wir nun auf die ungestörten Emissionsenergien der K_α - und K_β -Strahlung, Abbildung 4.2. Es werden die gleichen Grund- und Anregungszustände wie bei den Ionisationsenergien betrachtet. Der Unterschied besteht darin, dass zusätzlich Löcher auf inneren Schalen auftreten (1s-Loch für den Ausgangszustand, 2p-Loch für den K_α - und 3p-Loch für den K_β -Endzustand).

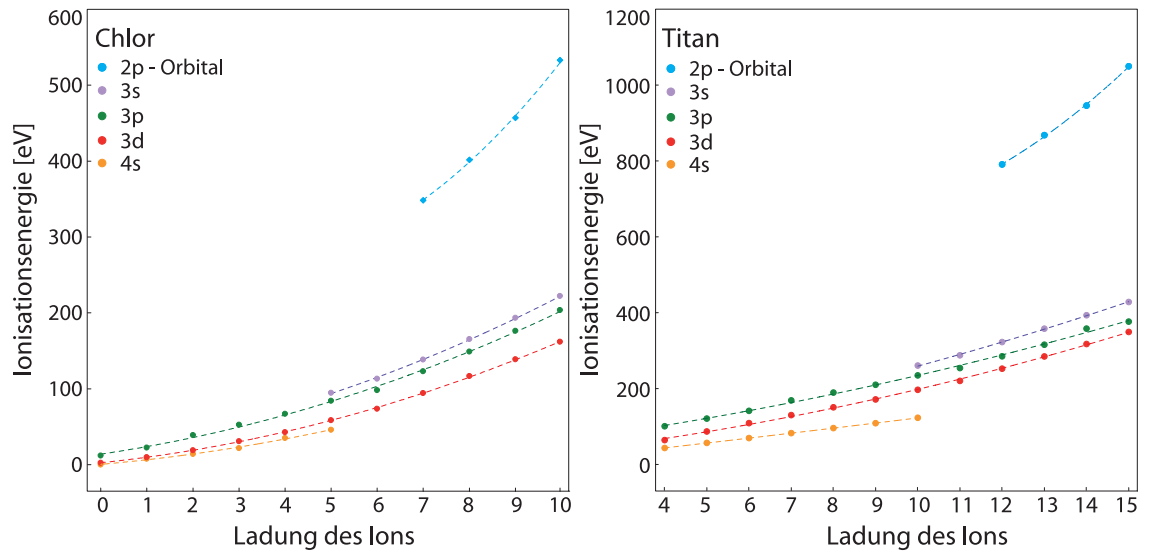


Abb. 4.1: Ionisationsenergien für Chlor- und Titanionen in Abhängigkeit von der Ionenladung. Die unterschiedlichen Farben zeigen, in welchem Orbital sich das zu ionisierende (äußerste) Elektron befindet. Die gestrichelten Kurven geben einen quadratischen Fit an die Datenpunkte an. Tabelle der Ionisationsenergien siehe App. B.

Mit steigender Ionisation werden die Elektronen der äußeren Schalen abgelöst. In einfachen Näherungen [46] wird die effektive Kernladung Z_{eff} , die ein Elektron spürt, nur durch die Elektronen auf tieferen oder der selben Schale bestimmt. Es wird angenommen, dass die Kernabschirmung durch die Außenelektronen die inneren Übergänge nicht merklich beeinflusst. Demnach sollten die K_{α} -Emissionsenergien von der Konfiguration der M-Schale unabhängig sein. Betrachtet man die G03-Datenpunkte in Abb. 4.2, sieht man dagegen einen deutlichen Einfluss der Ionenladung.

Verwendet man statt dessen ein Z_{eff} , das Beiträge aller Elektronen enthält, und bemüht man wieder das einfache Wasserstoffbild unter der Annahme, dass das Entfernen eines Elektrons für Anfangs- und Endzustand ($n_{\text{eff, in}}$ und $n_{\text{eff, fin}}$) ungefähr die gleiche Änderung der Abschirmung Δ bewirkt,

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Emission}} &\propto \frac{(Z_{\text{eff, in}} + \Delta)^2}{n_{\text{eff, in}}^2} - \frac{(Z_{\text{eff, fin}} + \Delta)^2}{n_{\text{eff, fin}}^2} \\
 &= E_{\text{Emission}}^0 + c_{1'} \Delta + c_{2'} \Delta^2,
 \end{aligned} \tag{4.12}$$

folgen auch die Emissionsenergien mit steigender Ionisation in erster Näherung einer Parabel. Daher wird in Abb. 4.2 den einzelnen Datenpunkte zur Erleichterung der Übersicht auch eine quadratischen Fitfunktion zugeordnet (gestrichelte Kurven). Mit Einsetzen der Ionisation der 2p-Orbitale steigen die Emissionsenergien stark an, da die Abschirmungswirkung eines Elektrons auf der L-Schale deutlich höher ist als auf der M-Schale. Diese Zustände werden dann durch eine zweite Parabel genähert.

Die unterschiedlich gefärbten Punkte und Kurven in Abb. 4.2 beschreiben verschiedene Anregungszustände der Emitter. Die blauen Kurven entsprechen der am wenigsten angeregten Konfiguration einer Ionisationsstufe in der K_{α} - oder K_{β} -Übergänge stattfinden.

Bei gleichzeitiger Erzeugung von Löchern auf inneren Schalen und Anregung von AußenElektronen verhindert die verstärkte Mischung von Drehimpuls-Termen in G03 die Auflösung der nah beieinander liegenden Zustände in eine Besetzung von 3d oder 4s. Die in Frage kommenden Emissionsenergien wurden gemittelt und so die roten Daten generiert.

Für K_α sind zudem 3p-Anregungszustände (grün) und 3s-Anregungszustände (violett) aufgeführt, sobald diese Orbitale in der Konfiguration der blauen Kurve nicht mehr besetzt sind. Für K_β ist dies hinfällig, da mit dem Entleeren der 3p-Schale ohnehin nur Emission über einen 3p-Anregungszustand erfolgen kann.

Eine Tabelle der Emissionsenergien ist in App. B gegeben. Literaturwerte sind für die Grundzustände der einzelnen Ionisationsstufen z.B. in [3] zu finden. Im Rahmen der Fehlergrenzen stimmen sie mit den hier gezeigten Ergebnissen überein.

Vergleicht man die Daten in Abb. 4.2 genauer, sieht man, dass Ionisation und Anregung ganz ähnliche Auswirkungen haben. So bewirkt die Anregung eines Elektrons nach 3d/4s anähernd die gleiche Verschiebung der Emission zu höheren Energien wie die Ablösung dieses Elektrons durch Ionisation. Das heißt, die angeregten Elektronen in den weit außen liegenden Orbitalen tragen quasi nicht mehr zur Kernabschirmung bei. Auch bei Anregung in die näher am Kern liegenden 3p-Orbitale wird die Abschirmungswirkung verringert und damit die Emissionsenergie größer. Da eine Restabschirmung bleibt, ist der Verschiebungseffekt hier kleiner. Diese Tendenz setzt sich in den 3s-Anregungen fort. Diese Zustände sind aber so eng mit den 3p-Zuständen benachbart, dass kaum mehr ein Unterschied deutlich wird.

Im Gegensatz zu den Emissionsenergien unterscheiden sich die zur Anregung oder zur Ionisation nötigen Energien deutlich. Die Anregungsenergien können in erster Ordnung aus der Differenz der Ionisationsenergien von Anregungs- und Grundzustand der selben Ionisationsstufe abgeschätzt werden. Die Anregungsenergien sind also durch die Abstände der Kurven in Abb. 4.1 gegeben. Die Ionisationsenergien sind durch die Absolutwerte in Abb. 4.1 gegeben und meist um einiges größer.

Gehen wir von einer thermischen Umgebung aus, können ähnliche Emissionsenergien bei unterschiedlichen Temperaturen auftreten, je nachdem ob der Strahler nur angeregt oder schon ionisiert wird. Dies ist ein wesentlicher Punkt in der Berechnung von Linienprofilen und wird in Kap. 5.3 weiter untersucht.

Vergleicht man K_{α^-} und K_β -Linien, sieht man, dass beide mit steigender Ladung ähnliche Verläufe zeigen. Allerdings sind die Energieänderungen für K_β deutlich größer. Während sich die K_α -Energien insbesondere bei kleiner Ionenladung nur um ein paar eV ändern, steigt die K_β -Energie im gleichen Intervall um mehrere 10 eV. Dies liegt daran, dass sich Abschirmungsänderungen stärker auf Bindungsenergien innerer Orbitale als auf Bindungsenergien äußerer Orbitale auswirken. Am einfachsten ist das wieder im wasserstoffartigen Modell zu sehen: Die effektive Quantenzahl $n_{\text{eff},\text{in}}$ in Gl. (4.12) ist für äußere Elektronen größer und daher verschiebt sich K_β ($n_{\text{eff},\text{in}} = 3$) stärker zu höheren Energien als K_α ($n_{\text{eff},\text{in}} = 2$).

Dies ist besonders im Hinblick auf Experimente von Interesse, da die einzelnen Ionisationssatelliten möglichst weit von einander entfernt sein sollten, um sie getrennt zu detektieren. Leider ist K_β -Strahlung aber auch deutlich intensitätsärmer, so dass die

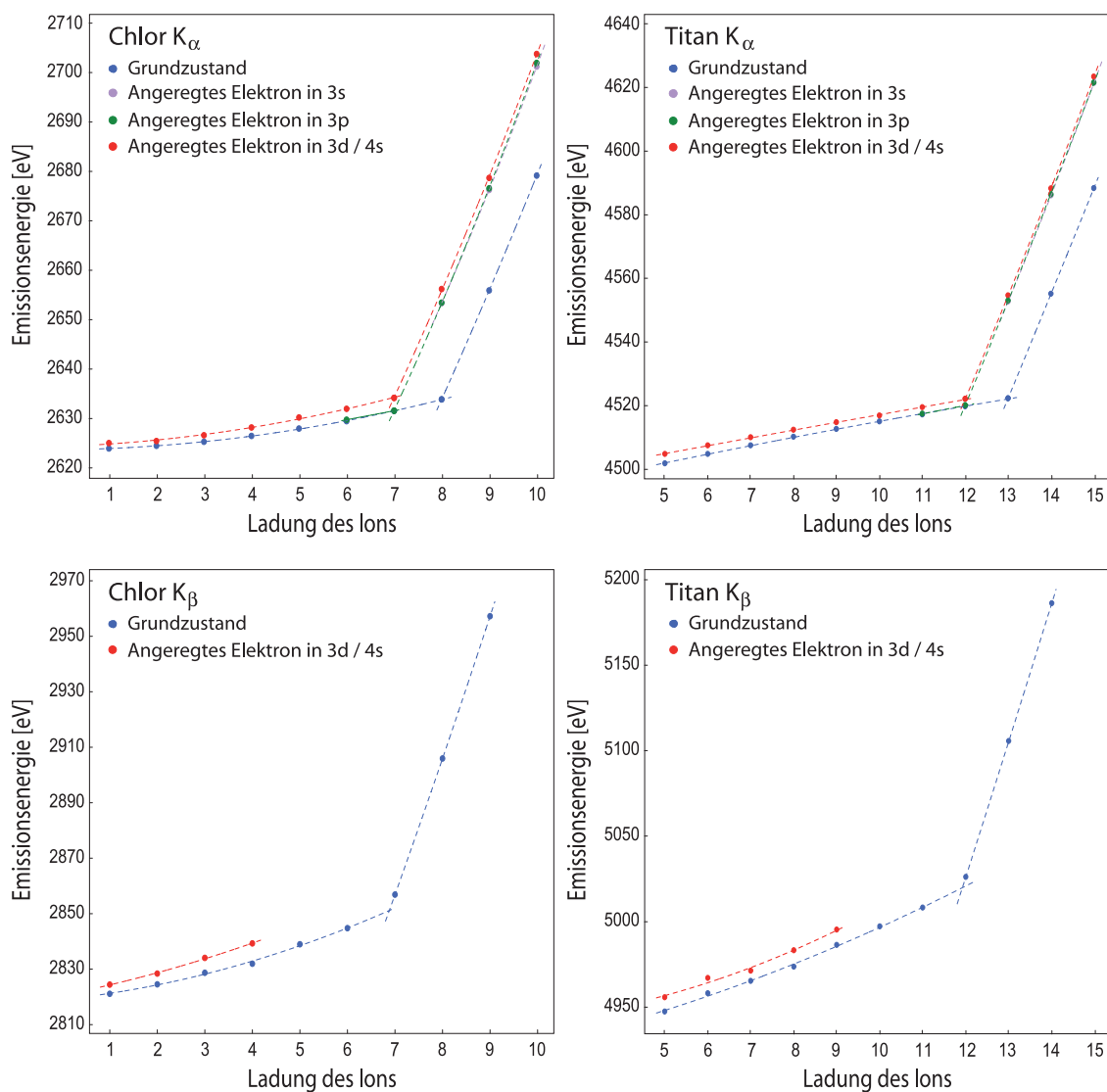


Abb. 4.2: Emissionsenergien für Chlor- und Titanionen in Abhängigkeit von der Ionenladung. Die unterschiedlichen Farben zeigen, in welchem Anregungszustand sich der Strahler befindet. Die gestrichelten Kurven geben quadratische Fits an die Datenpunkte an. Tabelle der Emissionsenergien siehe App. B.

Satelliten stärker vom Rauschen überlagert werden, siehe Kap. 6.2.

Die hier bestimmten Emissionsenergien stellen die Basis aller im Folgenden berechneten Spektren dar. Sie repräsentieren die unbeeinflusste Strahlung, die durch die in Kap. 4.2 gegebenen Einflüsse des Mediums geändert wird.

4.1.3 Ansätze für die Wellenfunktionen des Emitters

Wie bereits in Kap. 4.1.1 erwähnt, sind die Wellenfunktionen der G03-Lösung auf Grund der vielen Summanden, die ein Orbital beschreiben, für die weitere Verwendung in anderen Rechnungen schlecht handhabbar. Eine Alternative mit deutlich weniger Summanden bilden die Ergebnisse der RHF-Rechnungen von C. F. Bunge, J. A. Barrientos und A. V. Bunge aus [33]. Die Radialanteile R_{nl} der Atomorbitale φ_{nlm} werden dabei nicht mittels GTOs, sondern als vorgegebene Superposition primitiver, wasserstoffartiger Radialfunktionen S_{jl} dargestellt.

$$\varphi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) , \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned} R_{nl}(r) &= \sum_j C_{j,nl} \cdot S_{jl}(r) , \\ S_{jl}(r) &= N_{jl} r^{n_{jl}-1} e^{-Z_{jl} r} , \\ N_{jl} &= \frac{(2Z_{jl})^{n_{jl}+1/2}}{\sqrt{(2n_{jl})!}} . \end{aligned}$$

In den Radialfunktionen S_{jl} treten die effektiven Kernladungen Z_{jl} und Quantenzahlen n_{jl} sowie die Normierungsfaktoren N_{jl} auf. Sie wurden zusammen mit den Koeffizienten $C_{j,nl}$ von Bunge et al. berechnet [33]. Die Winkelabhängigkeit der Einteilchenorbitale ist über die Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ definiert. Alle Energien und Längen bei Bunge et al. sind in masseabhängigen Einheiten gegeben. Da der dort enthaltene Term $1 + m_e/M_{\text{Kern}}$ für die hier betrachteten, mittelschweren Elemente erst an vierter oder fünfter Stelle von Eins abweicht, bleibt die Massekorrektur unberücksichtigt.

Die Bungalösungen haben zwei Nachteile: zum einen sind sie nur für atomare Grundzustände gegeben, zum anderen sind nur Angaben zu besetzten Orbitalen verfügbar. Zum ersten Punkt kann man sagen, dass sich auch in angeregten oder ionisierten Zuständen die Orbitale in guter Näherung durch die Grundzustandslösung beschreiben lassen. Ein Vergleich von G03-Orbitalen für verschiedene Konfigurationen zeigt, insbesondere bei inneren Schalen, erst bei hohen Ionisationsstufen eine deutliche Verformung [48].

Der zweite Punkt ist kritischer, da bei Anregungen Orbitale besetzt werden, die im Grundzustand frei und damit von Bunge nicht berechnet sind. Diese Anregungszustände spielen eine wichtige Rolle für die Beschreibung von Spektrallinien. Ihre Besetzung ist zusammen mit den verschiedenen Ionisationszuständen maßgeblich für die Linienprofile in Kap. 6.1.

Um uns zu behelfen, greifen wir auf bekannte Orbitale höherer Elemente der Bungalösungen zurück und entwickeln daraus die benötigten Wellenfunktionen der virtuellen Orbitale. Vorzugsweise benutzt man dabei Elemente, deren Kernladungen möglichst nah an der des untersuchten Materials liegen, um den Einfluss des erhöhten Z klein zu halten. Zudem sind Elemente mit geschlossenen Schalen zu bevorzugen, da voll besetzte wie unbesetzte Schalen idealerweise rotationssymmetrisch sind. Von den Lösungen der stationären, radialen Schrödingergleichung für wasserstoffartige Orbitale ist bekannt, dass sie mit $Z \cdot r$ skalieren [4]. Nimmt man dies auch für die Bungeorbitale an, führt einen Stauchungsfaktor im Verhältnis der unterschiedlichen Kernladungen ein und normiert die Orbitale erneut, lassen sich die gesuchten Wellenfunktionen bestimmen.

Um das Vorgehen zu verdeutlichen schauen wir uns ein Beispiel an: Wir betrachten Titan in einer argonartigen Konfiguration, d.h. die 4 äußersten Elektronen (aus den 4s- und 3d- Orbitalen) sind ionisiert. Im einfachsten Fall sind die Orbitale bis zur 3p-Schale gefüllt. Der linke Teil von Abb. 4.3 zeigt die Radialverteilungen der besetzten Orbitale. Der Vergleich von Bunge- (durchgezogen) und G03-Lösungen (gestrichelt) zeigt für die im Grundzustand besetzten Bindungszustände nur geringe Abweichungen.

In Fortsetzung zeigt der rechte Teil von Abb. 4.3 die virtuellen Radialverteilungen bis zum 5p-Orbital, wie sie für die Konfiguration von G03 ausgegeben werden. Man sieht hier eine ausgedehnte, aber untypische Schalenstruktur. Dies liegt an der Konstruktion der Wellenfunktionen in G03. Zum einen gibt es eine starke Mischung von s- und d-Termen, so dass eine klare Trennung schwer möglich ist und die Orbitale nahezu übereinander liegen. Dies gilt nicht nur für die virtuellen 4s-4d-, sondern auch für die besetzten 3s-3d-Orbitale, wie ein Vergleich in Abb. 4.3 zeigt. Zum anderen sieht man deutlich den gaußförmigen Charakter der Lösungen, an- und absteigende Flanke der Orbitale sind deutlich symmetrischer als in wasserstoffartigen Funktionen.

Die Probleme mit den Gaußfunktionen in G03 lassen sich mit den Radialverteilungen von Bunge umgehen: Für die virtuellen Orbitale benötigt man Lösungen auf nicht besetzten Schalen jenseits von 3p. Wir beginnen zunächst mit 3d- und 4s-Orbitalen, wie sie für Titan ($Z=22$) bekannt sind, da einige Elektronen diese Orbitale im atomaren Grundzustand besetzten. Für die virtuellen 4p-Orbitale werden dann Lösungen von Krypton ($Z=36$), für die 5s-Orbitale von Strontium ($Z=38$), für die 4d-Orbitale von Cadmium ($Z=48$) und für die 5p-Orbitale von Xenon ($Z=54$) benutzt. Wir verwenden also nur Radialfunktionen aus Atomen mit geschlossenen Schalen.

Ohne weitere Korrekturen ergibt sich ein Bild der Radialfunktionen wie in Abb. 4.4 (links). Man sieht, dass die höheren Orbitale in dieser Näherung zu nah an den Kern rutschen. Insbesondere 3d- und 4d-Orbitale liegen fast übereinander. Dies liegt an den gegenüber Titan um 14 bis 32 erhöhten Kernladungszahlen. Die stärker geladenen Kerne verursachen eine höhere Coulombanziehung, die die Elektronen näher an den Kern zieht. Um dies zu kompensieren, führen wir einen Stauchungsfaktor im Argument der Wellenfunktionen ein. Wir nehmen an, dass für die Bungalösung die vom Wasserstoff bekannte Abhängigkeit der Wellenfunktion von Kernladung und Ort gilt.

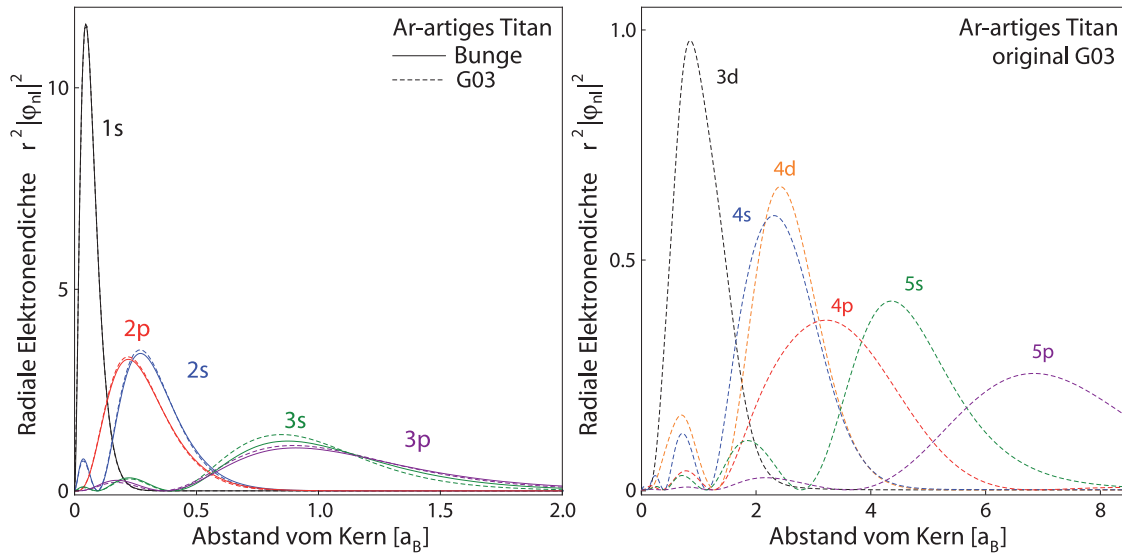


Abb. 4.3: (links) Radialverteilung besetzter Titanorbitale bis 3p. Die durchgezogenen Kurven stellen Lösungen von Bunge *et al.* [33] dar, die gestrichelten Kurven sind Ergebnisse von RHF-Rechnungen mit G03 [50]. (rechts) Radialverteilung virtueller Titanorbitale bis 5p aus RHF-Rechnungen mit G03.

Um die Wellenfunktion des Elementes A,

$$\varphi_A(r) = \varphi(Z_A \cdot r) , \quad (4.14)$$

in die Wellenfunktion des Elementes B zu transformieren, ersetzen wir das Argument wie folgt: $r \rightarrow \frac{Z_B}{Z_A} \cdot r$. Es gilt dann

$$\varphi\left(Z_A \frac{Z_B}{Z_A} \cdot r\right) = \varphi(Z_B \cdot r) = \varphi_B(r) . \quad (4.15)$$

Im Gegensatz zu $\varphi_A(r)$ sind die Funktionen $\varphi_B(r)$ nicht mehr normiert. Der Normierungsfaktor lässt sich aber durch ein einfaches Integral leicht bestimmen.

Damit ergeben sich radiale Wellenfunktionen wie in Abb. 4.4 (rechts). Man sieht, dass sich in dieser Näherung eine deutlich geordnete Schalenstruktur ergibt, deren radiale Wahrscheinlichkeiten nacheinander anwachsen und wieder abklingen.

Die so transformierten Orbitale zeichnen sich gegenüber den G03-Lösungen durch wesentliche Vorteile aus: Die Orbitale sind keine Gaußkurven und lassen sich klar voneinander abgrenzen. Vor allem aber ist die Zahl der Basisfunktionen, deren Summe ja jeweils ein Orbital beschreibt, mit nur 8 bis 10 Summanden um fast eine Größenordnung kleiner. Die Orbitale werden für die Störungs- wie für die quantenstatistischen Rechnungen benötigt, sie werden immer wieder transformiert und integriert. Ein Basisset mit wenigen Funktionen ist daher wünschenswert, um Rechenzeiten überschaubar zu halten.

Als Wellenfunktionen werden im Weiteren ausschließlich die transformierten Bungefunktionen zur Bestimmung von Energieniveaushiftungen in Medium benutzt.

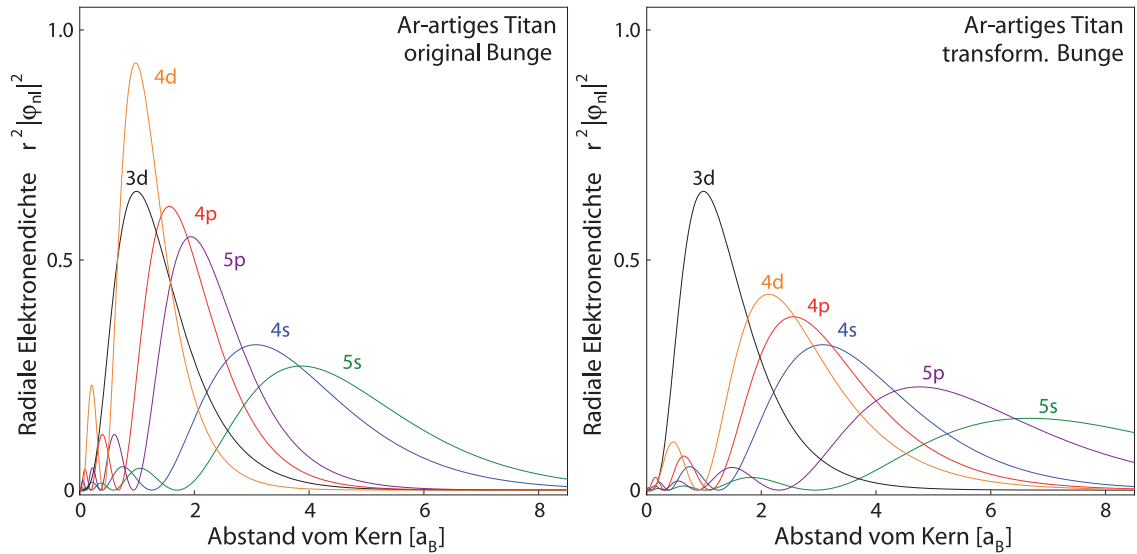


Abb. 4.4: Radialverteilung virtueller Titanorbitale bis 5p von Bunge *et al.* [33]. (links) Ab 4p unkorrigierte Orbitale höherer Elemente. (rechts) Ab 4p gestauchte Orbitale höherer Elemente.

4.2 Plasmapolarisation in dichten Systemen

Im vorherigen Kapitel haben wir die Abstrahlung isolierter Teilchen untersucht. Wir haben gesehen, dass mit steigender Ladung der Ionen die Ionisations- und Emissionsenergien anwachsen. Dies konnte darauf zurück geführt werden, dass die ionisierten Elektronen der äußeren Schale nicht mehr zur Kernabschirmung beitragen und dadurch ein höheres effektives Potential auf die verbleibenden Elektronen wirkt (Ionisationsverschiebung).

In diesem Kapitel wenden wir uns nun den Einflüssen des umgebenden Mediums zu. In unserem Fall sind dies Plasmen mittelschwerer Elemente, d.h. die Umgebung besteht aus relativ unbeweglichen, mehrfach positiv geladenen Ionen und sehr mobilen freien Elektronen. Die stark unterschiedlichen Massen von Elektronen und Ionen (1 : 80 000) führen zu unterschiedlichen Zeitskalen der Bewegung. Da die thermische Bewegung mit der inversen Wurzel der Masse skaliert, bewegen sich die Elektronen etwa 300-mal schneller als die Ionen, und wir können die Änderungen der Ionenverteilung vernachlässigen. Wir konzentrieren uns hier auf die Verteilung der freien Elektronen um die sowie in den quasistatischen Ionen.

Plasmapolarisation

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, wie sich die Elektronenverteilung und ihr Potential im Rahmen eines selbstkonsistenten Ionensphären-Modells (ISM) bestimmen lässt. Die freien Elektronen wirken als Störung auf das Ion, das hier nicht mehr als Punktladung angesehen werden kann. Die räumlichen Verteilungen gebundener und freier Elektronen überlagern einander. Dabei erzeugen die Plasmaelektronen eine zusätzliche Kernabschirmung, die das effektive Potential der Bindungselektronen verringert. Dies ist der entge-

gengesetzte Effekt zur oben beschriebenen Ionisationsverschiebung. Er führt zu kleineren Ionisations- und Emissionsenergien und wird Plasmapolarisations-Verschiebung genannt. Der Begriff Plasmapolarisation stammt historisch aus der Sicht des Einkomponentenplasmas (nur freie Elektronen). Setzt man ein positiv geladenes Ion in einen gleichverteilten Elektronensee, zieht es freie Elektronen an und erzeugt so Bereiche hoher und niedriger negativer Ladungsdichte (Polarisation).

Die störungstheoretische Bestimmung der Polarisationsverschiebung von Emissionsenergien sowie Ergebnisse für verschiedene Elemente und Plasmamaparameter werden in Kap. 4.2.2 vorgestellt. Kapitel 4.2.3 widmet sich dann dem Einfluss der Plasmapolarisation auf die Ionisationsenergien. Ein wesentlicher Punkt ist dabei das Auftreten des Motteffektes, also der plasmainduzierten Druckionisation gebundener Elektronen.

4.2.1 Das selbstkonsistente Ionensphären-Modell

Um einen Strahler im Medium zu beschreiben, wird in dieser Arbeit ein Ionensphären-Modell (ISM) benutzt. Die auch confined atom model genannte Methode wurde in den 1980er Jahren entwickelt und wird in Bereichen hoher Dichten sowohl in der Plasma- als auch in der Schwerionen- und Clusterphysik verwendet, siehe z.B. [51, 52, 53].

Die Methode wurde auch in meiner Diplomarbeit in verschiedenen Varianten zur Charakterisierung von Plasmaeffekten auf Ionen verwendet [48]. Die Grundideen des ISM und der selbstkonsistenten Berechnung der Verteilung freier Elektronen werden im Folgenden noch einmal vorgestellt.

Im ISM wird jedem Ion eine Plasmakugel zugeordnet, deren Radius so gewählt wird, dass die Ionensphäre nach außen neutral wirkt (Wigner-Seitz-Radius),

$$R = \sqrt[3]{\frac{3 Z_{\text{ion}}}{4\pi n_e}} . \quad (4.16)$$

Dabei steht Z_{ion} für die Ladung des Ions und n_e ist die allgemeine Dichte der freien Elektronen im gesamten Plasma. Beide Größen gehen als externe Parameter ins ISM ein.

Stellt man die radiale Poissongleichung für das Potential innerhalb der Kugel auf, kann man den Einfluss der freien Elektronen auf das Ion bestimmen.

$$\Delta\varphi(r) = 4\pi e n_f(r) + 4\pi e n_b(r) - 4\pi Z e \delta(r) . \quad (4.17)$$

Dabei ist $\varphi(r)$ das zu bestimmende radiale Potential innerhalb der Kugel, $Z e \delta(r)$ ist der Beitrag des punktförmigen Atomkerns im Zentrum der Ionensphäre und $n_b(r)$ bzw. $n_f(r)$ stehen für die Radialverteilungen der gebundenen bzw. freien Elektronen. Wir nehmen an, dass die Elektronendichte so hoch ist, dass sich kein weiteres Ion in der Ionensphäre befindet. Für die in dieser Arbeit betrachteten Plasmen ist die Bedingung erfüllt. Andernfalls müssten Beiträge der Art $Z' e \delta(r - r')$ und $n'_b(r - r')$ für Ionen mit Zentrum am Ort r' in der Poissongleichung ergänzt werden.

Dichten gebundener und freier Elektronen

Die Dichteverteilung der gebundenen Elektronen wird aus den radialen Wellenfunktionen des freien Emitters bestimmt (siehe Kap. 4.1.3),

$$n_b(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{nl} r^2 |R_{nl}(r)|^2 . \quad (4.18)$$

Die Summe der Orbitale läuft über alle besetzten Elektronenzustände nl und ändert sich mit jeder Anregung oder Ionisation. Damit erhalten wir die elektronische Konfiguration eines Ions als weiteren externen Parameter für das ISM.

An dieser Stelle bleibt anzumerken, dass wir den Einfluss des Plasmas auf die Wellenfunktionen $R_{nl}(r)$ vernachlässigen. Da das durch Ionisation und Anregung erhöhte effektive Potential kaum Auswirkungen auf die Orbitalform hat (siehe Kap. 4.1.3 und [48]) ist anzunehmen, dass auch ein durch Plasmapolarisierung verringertes effektives Potential diese nicht maßgeblich verändert. Die Nutzung der ungestörten Lösungen entspricht dem Ansatz der Störungstheorie (1.Ordnung) wie er auch in Kap. 4.2.2 und 4.2.3 verwendet wird.

Die Dichteverteilung der freien Elektronen gewinnt man aus der Zustandsgleichung

$$n_f = \int dE D(E) f(E) . \quad (4.19)$$

Die Zustandsdichte $D(E)$ setzt sich aus den besetzbaren Zuständen zusammen und ist für freie Elektronen durch eine kontinuierliche Wurzelfunktion [54],

$$D(E) = \sqrt{\frac{2m^3 E}{\pi^2 \hbar^6}} , \quad (4.20)$$

gegeben. Die Verteilungsfunktion $f(E)$ gibt die Besetzung der Zustände an und ist im Allgemeinen für die Elektronen durch die Fermiverteilung gegeben. Nehmen wir an, dass die Elektronen im Plasma nicht entartet sind können wir die Fermiverteilung durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung ersetzen,

$$f(E) = \exp \left[-\frac{E - e\varphi(r) - \mu}{k_B T} \right] . \quad (4.21)$$

Die Annahme eines nichtentarteten Plasmas ist für die hier betrachteten Systeme bei nicht allzu kalten Temperaturen gut erfüllt (siehe Kap. 5.2).

Gehen wir von der Energie- in die Impulsdarstellung und nutzen das Potential $V(R) = -e\varphi(R) = 0$ am Kugelrand aus, können wir das chemische Potential μ eliminieren. Dann erhalten wir für die Dichteverteilung der freien Elektronen in Nichtentartungsnäherung [48]

$$n_f(r) = \frac{4 n_f(R)}{\sqrt{\pi}} \int_{p_0}^{\infty} \frac{dp p^2}{(2mk_B T)^{3/2}} \exp \left[\left(\frac{-p^2}{2mk_B T} + \frac{e \varphi(r)}{k_B T} \right) \right] . \quad (4.22)$$

Dabei garantiert der Minimalimpuls $p_0 = \sqrt{2me\varphi(r)}$, dass die Elektronen tatsächlich frei sind. Die Normierungskonstante $n_f(R)$ wird so bestimmt, dass das Integral über die Dichte in der Kugel wieder die Gesamtzahl der freien Elektronen in der Ionensphäre ergibt. Mit der Plasmatemperatur $k_B T$ haben wir nun auch den letzten externen Parameter für die ISM-Rechnungen erfasst.

Lösen der Poissongleichung

Um die gekoppelten Gleichungen (4.17) und (4.22) zu lösen, wird eine iterative Prozedur verwendet. Die Iteration startet bei der Gleichverteilung der freien Elektronen $n_f(r) = n_e$. Diese Gleichverteilung erzeugt schon eine signifikante Abschirmung des Kerns, unterschätzt aber den Effekt, da die Rückwirkung des Ions auf die freien Elektronen vernachlässigt wird [48, 51].

Um diese Rückwirkung zu berücksichtigen, werden (4.17) und (4.22) mehrfach hintereinander gelöst. Die Iteration konvergiert für gewöhnlich in weniger als zehn Zyklen. Danach findet man eine freie Elektronenverteilung vor, die in Kernnähe n_e übersteigt und am Kugelrand ausdünn. Die erhöhte Elektronendichte um den Kern wird auch Polarisations- oder Abschirmwolke genannt, da die dorthin verlagerten, freien Elektronen das effektive Kernpotential für die gebundenen Elektronen deutlich verringern (Kernabschirmung).

Neben der radialen Elektronendichte erhalten wir zudem eine Lösung für das totale Potential $\varphi(r)$ in der Ionensphäre. Zur Anwendung in der Störungstheorie interessiert uns die Potentialänderung, die durch Einschalten der Plasmaumgebung entstanden ist. Um diese Änderung zu bestimmen, wird die Poissongleichung (4.17) unter der Annahme $n_f(r) = 0$ noch einmal gelöst. Die Differenz der Lösungen mit und ohne freie Elektronen ergibt dann das Störpotential H' ,

$$H' = -e [\varphi(r) - \varphi(r, n_f = 0)] . \quad (4.23)$$

Wir sehen also, dass man mit dem selbstkonsistenten ISM die Wirkung der Umgebung auf ein ausgedehntes Teilchen bestimmen kann. Dazu benötigt man als Eingabeparameter für das Ion Element sowie Elektronenkonfiguration (für Z , Z_{ion} und $n_b(r)$) und als Eingabeparameter für das Plasma Temperatur $k_B T$ und Freie-Elektronen-Dichte n_e .

Das resultierende Störpotential H' wird in den kommenden beiden Abschnitten benutzt, um plasmainduzierte Verschiebungen von Emissionsenergien und Ionisationsenergien zu berechnen.

Neben der störungstheoretischen Beschreibung gibt es eine Reihe alternativer Methoden, um die Wechselwirkungen in warmen, dichten Plasmen zu beschreiben. In Kap. 3 wurde bereits auf die quantenstatistische Behandlung solcher Probleme auf Basis des Greenfunktionen-Formalismus eingegangen. Das dabei benutzte chemische Bild beschreibt sowohl elementare wie zusammengesetzte Partikel im Plasma als eigene Teilchensorte. Damit lassen sich unter anderem analytische (Näherungs-)Lösungen für die optischen Eigenschaften warmer, dichter Systeme geben [17, 39, 55].

Als weitere bedeutende Methode dichte Plasmen zu untersuchen sei die Dichtefunktionaltheorie genannt [44, 56, 55]. Die Modelle arbeiten hier im physikalischen Bild, das nur elementare Teilchen und deren Wechselwirkung beinhaltet. Zusammengesetzte Partikel werden als aus elementaren Teilchen gebildeter (Bindungs-)Zustand betrachtet. Mit Hilfe der Kohn-Sham-Gleichungen wird das zu lösende Problem über Dichtefunktionale neu formuliert. Mittels Ab-Initio-Molekulardynamik- oder Quanten-Monte-Carlo-Simulationen lassen sich dann elektronische Strukturen sowie thermodynamische und optische Eigenschaften des Systems numerisch bestimmen. Innerhalb der Dichtefunktionaltheorie lassen sich insbesondere dichte, ungeordnete Systeme untersuchen. Damit ist

sie ein geeignetes Mittel, um sowohl flüssige Zustände als auch heiße Plasmen und den dazwischen liegenden Bereich der warmen, dichten Materie zu beschreiben.

4.2.2 Verschiebung von Spektrallinien

Wir betrachten zunächst die Verschiebung von Emissionslinien in einer Plasmaumgebung. Die Diskussion um die Existenz einer solchen Verschiebung ist lang und kontrovers. Als erste waren es Berg et al., die 1962 versuchten, Blauverschiebungen der He^+ M_α -Linie mit Hilfe der Plasmapolarisation zu erklären [57]. In einer späteren Studie mussten sie ihre Ergebnisse jedoch revidieren und die verschobenen Linien als fehlinterpretierte Si^{2+} -Emissionen kenntlich machen. Greig et al. beobachteten 1970 ebenfalls eine Blauverschiebung der He^+ L_α -Linie [58]. Dem widersprachen die Messungen von Burgess et al. (1967) [59], die für verschiedene XUV-Linien keine Verschiebungen feststellen konnten, obwohl sie nach Greigs Modell deutlich messbar sein sollten. Es folgte 1972 die Beobachtung einer Rotverschiebung der He^+ L_β -Linie von Volonte [60]. Wichtige theoretische Beschreibungen wurden von Griem gegeben [14]. Er betonte, dass die Polarisationsverschiebung nur einer von vielen Verschiebungseffekten im dichten Medium ist und insbesondere durch die Linienverbreiterung schnell überdeckt werden kann. Es bestand weder Einigkeit über die Richtung der Polarisationsverschiebung noch ob es sie überhaupt gab.

Die Kontroverse überdauerte die Jahrzehnte: Pitman et al. (1980) [61] und Jamelot et al. (1990) [62] beobachteten ebenfalls Rotverschiebungen. Albritton et al. (1994) fanden dagegen keinerlei experimentelle Nachweise für Plasmapolarisationseffekte [63].

Wie wir im Folgenden sehen werden, liegt diese langjährige Debatte zum Einen darin begründet, dass die Linienverschiebung im Vergleich zur Emissionsenergie ein sehr kleiner Effekt ist. Zum anderen liegt es daran, dass eine Verschiebung je nach Änderung der Plasmamparameter tatsächlich rot oder blau sein kann, d.h. zu niedrigeren oder höheren Energien erfolgen kann.

Bestimmung der Linienverschiebung

In Kap. 4.2.1 wurde gezeigt, wie das radiale Störpotential H' innerhalb der Plasmakugel bestimmt wird. Betrachtet man die Auswirkungen in erster Ordnung der Störungstheorie, kann der Einfluss auf einen Energieeigenwert durch Mittelwertbildung mit den ungestörten Einteilchenwellenfunktionen des betrachteten Energieniveaus berechnet werden [64]. Da bei charakteristischer Linienstrahlung immer zwei Energieniveaus beteiligt sind, ergibt sich die Verschiebung der Emissionsenergie aus der Differenz der beiden Niveaushiftungen,

$$\begin{aligned} \Delta E^{(1)} &= \langle \varphi_{\text{in}} | H'_{\text{in}} | \varphi_{\text{in}} \rangle - \langle \varphi_{\text{fin}} | H'_{\text{fin}} | \varphi_{\text{fin}} \rangle \\ &= 4\pi \int_0^R dr H'_{\text{in}}(r) r^2 |R_{nl}(r)|^2 - 4\pi \int_0^R dr H'_{\text{fin}}(r) r^2 |R_{n'l'}(r)|^2. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Dabei bezeichnen φ_{in} und φ_{fin} Start- und Zielorbital des Elektronenübergangs im Ion. Da sich der Ausgangs- und der Endzustand des Ions in ihren Elektronenkonfigurationen

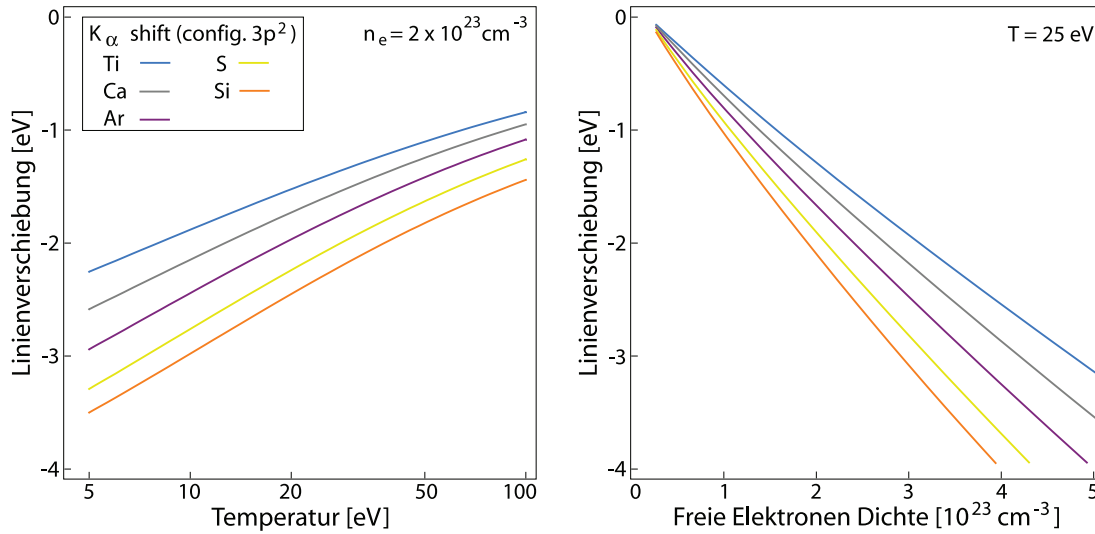


Abb. 4.5: Polarisationsverschiebung der K_{α} -Linie verschiedener Elemente gleicher Elektronenkonfiguration. (links) Linienverschiebung in Abhängigkeit von der Plasmatemperatur. (rechts) Linienverschiebung in Abhängigkeit von der Dichte freier Elektronen.

unterscheiden, ergibt sich jeweils ein anderes Störpotential H'_{in} bzw. H'_{fin} . Zur Mittelung werden hier für die Wellenfunktionen die transformierten Bungefunktionen aus Kap. 4.1.3 benutzt. Da diese aber zunächst nicht auf die Ionensphäre (4.16) begrenzt sind, erfolgt eine Renormierung auf die Plasmakugel, so dass

$$4\pi \int_0^R dr r^2 |R_{nl}(r)|^2 = 1. \quad (4.25)$$

Die abschirmende Wirkung der freien Elektronen erzeugt ein Störpotential, welches das effektive Coulombpotential für ein gebundenes Elektron verringert. Der Betrag der negativen Bindungsenergie nimmt ab und man spricht von einer Blauverschiebung der Energieniveaus. Diese Blauverschiebung ist umso stärker, je tiefer der Einteilchenzustand liegt, da sich die Kernabschirmung stärker auf Eigenzustände kleiner Hauptquantenzahlen auswirkt (ganz analog zur Ionisationsverschiebung, siehe Seite 37 f.). Betrachten wir jetzt die Ausgangs- und Endzustände einer Emissionslinie, liegt das Zielniveau des Elektronenübergangs tiefer als das Startniveau. Somit ist die Blauverschiebung des Zielniveaus größer und wir erhalten eine Verringerung der Emissionsenergie. Wir sprechen von einer Rotverschiebung der Linie.

Das Störpotential und damit die Linienverschiebung sind durch verschiedene Plasma- und Ionenparameter bestimmt. Im Folgenden werden Ergebnisse für die Verschiebung angegeben und der Einfluss der einzelnen Parameter diskutiert.

Einfluss der Plasmatemperatur und der Freie-Elektronen-Dichte

Abbildung 4.5 zeigt die Linienverschiebung durch Plasmapolarisation für verschiedene Elemente von Silizium ($Z = 13$) bis Titan ($Z = 22$). Die Größenordnung der Verschie-

bung liegt im unteren eV-Bereich. Da es sich um eine Rotverschiebung hin zu kleineren Emissionsenergien handelt, sind die Werte negativ.

Der linke Teil von Abb. 4.5 zeigt die Polarisationsverschiebung über der Plasmatemperatur bei konstanter Dichte der freien Elektronen von $2 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Mit steigenden Temperaturen nimmt die Beweglichkeit der freien Elektronen zu. Dadurch erhöht sich die räumliche Ausdehnung der Abschirmwolke und die kernnahe Freie-Elektronen-Dichte wird geringer. Dies senkt die effektive Abschirmung des Kerns für die tief liegenden Orbitale und die Linienverschiebung nimmt mit steigender Plasmatemperatur ab.

Der rechte Teil von Abb. 4.5 zeigt die Verschiebung über der Dichte freier Elektronen bei konstanter Plasmatemperatur von 25 eV. Mit steigenden Dichten wird bei fester Ionenladung die Ionenspäre kleiner. Die freien Elektronen werden enger zusammen geschoben und die Dichte in der Abschirmwolke erhöht sich. Damit wächst die effektive Abschirmung des Kerns für die tief liegenden Orbitale und die Linienverschiebung nimmt mit steigender Freie-Elektronen-Dichte zu.

Die hier unabhängig betrachteten Parameter Plasmatemperatur und Freie-Elektronen-Dichte sind in realen Systemen aneinander gekoppelt. Details zur Kopplung der Plasma-parameter sind in Kap. 5 gegeben.

Einfluss der Kernladung und der Elektronenkonfiguration

Schauen wir noch einmal auf Abb. 4.5. Gezeigt ist die Plasmapolarisations-Verschiebung für verschiedene Elemente von Silizium bis Titan. Dabei wurden die Ionen so gewählt, dass sie die selbe Elektronenkonfiguration aufweisen. Die äußere Schale befindet sich bei allen Elementen in einem nicht angeregten $3p^2$ -Zustand. Daraus folgt, dass die Ladung der Ionen von $Z_{\text{ion}} = 1$ in Si bis $Z_{\text{ion}} = 9$ in Ti variiert.

Man sieht, dass die Emissionsenergien umso stärker verschoben werden, je leichter das Element ist (je kleiner Z). Dies folgt aus der Tatsache, dass die effektive Abschirmwirkung durch das Medium bei gleichen Plasma-Parametern für kleine Z größer ist. Ein Beispiel: Nehmen wir an, die freien Elektronen schirmen aus Sicht eines gebundenen Elektrons genau eine Kernladung ab, dann ändert sich die effektive Kernladung Z_{eff} im Silizium um $1/13$, im Titan dagegen nur um $1/22$. Da die Energieniveaus in erster Näherung mit Z_{eff}^2 skalieren, zeigen leichtere Elemente eine größere Plasmapolarisations-Verschiebung.

Dass die in Abb. 4.5 gezeigte Änderung tatsächlich von der Kernladung Z und nicht von der Ionenladung Z_{ion} abhängt, offenbart ein Vergleich der Polarisationsverschiebung für verschiedene Ladungszustände des selben Elements. Abbildung 4.6 zeigt auf der linken Seite die Polarisationsverschiebung der Titan K_{α} -Linie in Abhängigkeit von der Plasmatemperatur für drei verschiedene Freie-Elektronen-Dichten. Die Kurven sind für sieben verschiedene Konfigurationen der 3p-Schale aufgetragen: angefangen bei der vollbesetzten Konfiguration $3p^6$ und einer Ladung von $Z_{\text{ion}} = 5$ bis zur leeren Schale $3p^0$ und einer Ladung von $Z_{\text{ion}} = 11$. Man sieht, dass die regenbogenartig angeordneten Kurven nur minimal voneinander abweichen. Die Kurven für unterschiedliche Ionenladungen liegen

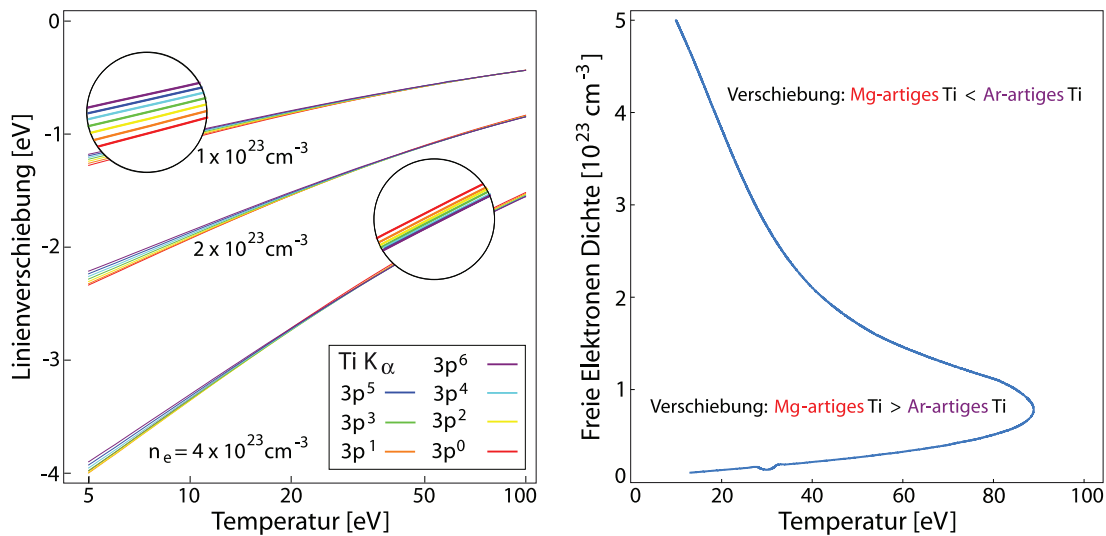


Abb. 4.6: Einfluss der elektronischen Konfiguration auf die Verschiebung der Ti K_α -Linie. (links) Kurven der Linienverschiebung für unterschiedliche Konfigurationen kreuzen sich abhängig von den Plasmamparametern. (rechts) Bereiche der n - T -Ebene, in denen die Polarisationsverschiebung im $3p^0$ -Ion die im $3p^6$ -Ion übertrifft und umgekehrt.

damit deutlich enger beieinander als die Kurven für unterschiedliche Kernladungen.

Eine genauere Betrachtung zeigt, dass sich die Lage der Kurven zueinander in Abb. 4.6 mit Änderung der Plasmamparameter verschiebt. Die in den Kreisen dargestellten, vergrößerten Ausschnitte verdeutlichen, dass sich die Reihenfolge der Kurven im Wechsel vom dünneren, kalten zum dichteren, warmen Plasma umkehrt. Die Linien schneiden sich abhängig von der Plasmaumgebung.

Um dies weiter zu untersuchen, betrachten wir nur die Schnittpunkte der violetten und roten Linien, die die Verschiebung für die volle, argonartige und die leere, magnesiumartige Außenschale angeben. Die Kurve im rechten Teil von Abb. 4.6 verbindet diese Schnittpunkte in der Dichte-Temperatur-Ebene. Links der Kurve ist die Polarisationsverschiebung im magnesiumartigen Ti ¹¹⁺-Ion größer, rechts der Kurve kleiner als im argonartigen Ti ⁵⁺-Ion.

In den neutralen Ionensphären befinden sich elf oder fünf freie Elektronen. Der wesentliche Unterschied beider Systeme besteht in den sechs Elektronen, die sich entweder frei in der Ionensphäre bewegen können oder fest in der 3p-Schale gebunden sind. Ist die 3p-Schale voll besetzt, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für freie Elektronen dort auf Grund der elektrostatischen Abstoßung gering. Die Bindungselektronen wirken wie eine Art Mauer und die freien Elektronen können sich mit hoher Wahrscheinlichkeit nur rechts oder links dieses Walls aufhalten. Ist die 3p-Schale dagegen unbesetzt, können sich die ungebundenen Elektronen in diesem Bereich der Plasmakugel frei verteilen. (Die Abstoßung auf Grund des Pauliprinzipis wird hier nicht weiter berücksichtigt.)

Bei tiefen Temperaturen und Freie-Elektronen-Dichten größer als 10²³ cm⁻³ zeigt das höher geladene Ion die größere Rotverschiebung. Die freien Elektronen im Ti ⁵⁺-Ion

überwinden die Mauer aus Bindungselektronen kaum. Die freien Elektronen im Ti^{11+} -Ion verteilen sich dagegen auch im Bereich der 3p-Schale. In diesem Fall ist Elektronendichte auf kleinen Radien höher und die effektive Kernabschirmung in Ti^{11+} überwiegt. Erhöht man nun die Freie-Elektronen-Dichte wird der Sphärenradius kleiner. Die freien Elektronen werden enger zusammen geschoben. In der unbesetzten 3p-Schale ist nach wie vor Platz, die freien Elektronen rücken nur etwas zusammen. In der vollbesetzten 3p-Schale ist dies nicht so leicht möglich: Der Kugelradius schrumpft und auf der 3p-Schale befinden sich schon viele Elektronen, so dass die freien Elektronen weiter ins Innere des Ions gedrückt werden. Dies erhöht nun die kernnahe Elektronendichte und die Abschirmung so sehr, dass die Linienverschiebung im Ti^{5+} -Ion die im Ti^{11+} -Ion übersteigt. Erhöht man statt der Freie-Elektronen-Dichte die Plasmatemperatur gelangt man ebenfalls an einen Punkt, an dem die Linienverschiebung im Ti^{5+} überwiegt. Nicht nur ein kleinerer Sphärenradius, sondern auch eine durch die Temperatur erhöhte Mobilität zwingt im argonartigen Fall mehr freie Elektronen ins Innere des Ions, da die 3p-Schale kaum eine Aufenthaltsmöglichkeit bietet.

Das Verhalten der Kurve für kleine Freie-Elektronen-Dichten ist darauf zurück zu führen, dass die Linienverschiebung unabhängig vom Ladungszustand für $n_e \rightarrow 0$ den Grenzfall des isolierten Ions reproduzieren muss.

Linienverschiebung in den experimentellen Systemen

Kommen wir nach diesen allgemeinen, theoretischen Betrachtungen zu den experimentell untersuchten Systemen. Abbildung 4.7 zeigt die Emissionsenergien der K_α - und K_β -Linien als Funktion der Plasmatemperatur im Polymer- und Metallplasma. Ladungszustand und elektronische Konfiguration entsprechen der kleinstmöglichen Ionisationsstufe im Grundzustand. Die Kurven für weitere Anregungs- und Ionisationszustände verlaufen ganz ähnlich. In den Systemen sind Plasmatemperatur und Freie-Elektronen-Dichte gekoppelt. Details für die hier zu Grunde gelegten Dichte-Temperatur-Relationen $n_e(k_B T)$ finden sich in Kap. 5.3. Dort ist ebenfalls dargestellt, wie sich die Zusammensetzung der Systeme berechnen lässt. Die schwarz gestrichelten, senkrechten Linien in Abb. 4.7 geben die Temperaturen an, ab denen die benutzte Strahlerkonfiguration im Ionenmix des Plasmas nicht mehr auftritt. Die dicken, kurzen Linien zeigen die ungestörten Emissionsenergien aus Kap. 4.1.2.

Beiden festkörperdichten Plasmen gemeinsam ist die Größenordnung der Polarisationsverschiebung. Für die K_α -Linien ist der Effekt kleiner als 3 eV. Die K_β -Verschiebung ist etwa fünfmal so groß. Um solche Effekte nachweisen zu können müssen die Röntgenspektren, deren Energien im keV-Bereich liegen, auf weniger als ein Promille bzw. Prozent genau vermessen werden. Dies stellt eine große experimentelle Herausforderung dar (siehe Kap. 6) und ist einer der Gründe, warum Plasmapolarisationseffekte in der Vergangenheit so kontrovers diskutiert wurden.

Betrachten wir zunächst die Linien für Chlor. Sie werden von einem $[\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]_n$ -Plasma emittiert. Dieses Polymer ist bei kleinen Temperaturen ein Isolator ohne freie Ladungsträger. Bei $T = 0$ wird daher die plasmafreie, ungestörte Energie emittiert. Mit steigender Temperatur werden die Chloratome und vor allem aber die Wasserstoff- und Kohlenstoff-

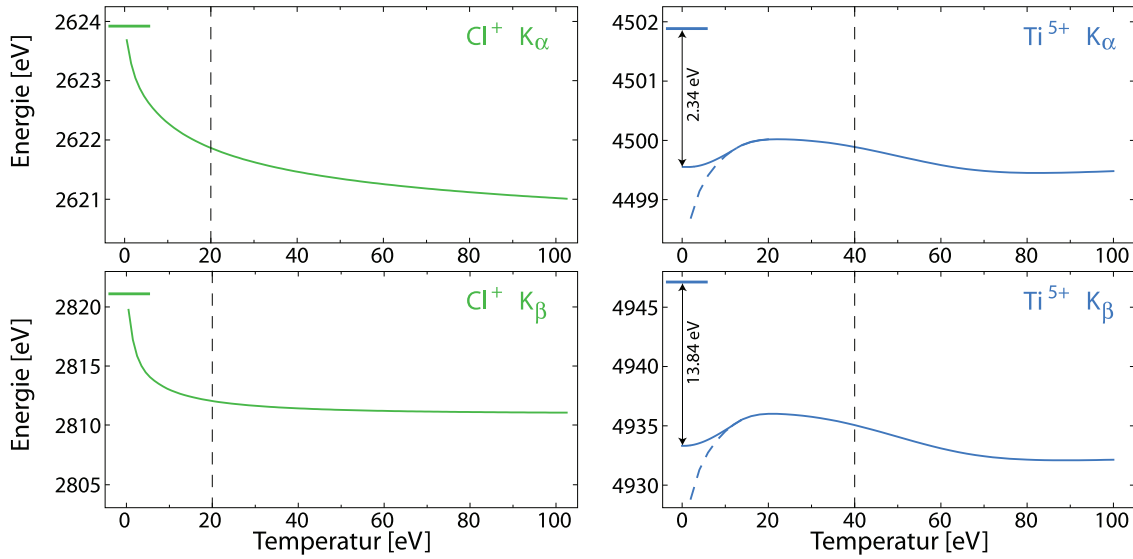


Abb. 4.7: Polarisationsverschiebung der K_α - und K_β -Linie der am wenigsten angeregten und ionisierten Konfigurationen im Polymer- und Metallplasma. Während die Verschiebung im $[\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]_n$ -Plasma kontinuierlich zunimmt, ändert sich ihre Richtung im Titanplasma. (Dichte-Temperatur-Relationen siehe Kap. 5.3.)

fatome ionisiert. In dem Maße, wie die Ladungsdichte kontinuierlich steigt, nimmt auch die Rotverschiebung der Emissionsenergie stetig zu. Dabei scheint die Verschiebung für hohe Temperaturen einen konstanten Wert anzunehmen. Allerdings ist der hier gezeigte Zustand im realen Plasma schon nicht mehr vertreten, wenn die Verschiebung die Sättigung erreicht.

Blicken wir nun auf die Titanlinien. Das Bild gestaltet sich hier völlig anders.

Ein Festkörper aus Titan ist metallisch und stellt auf Grund der quasifreien Leitungselektronen auch im sehr kalten Zustand eine Plasmaumgebung für die Emitter dar. Der Verlauf der Emissionsenergie startet also nicht beim ungestörten Wert.

Bei welchem Wert startet er dann? Diese Frage ist aus unseren bisherigen Betrachtungen nicht zu beantworten. Die Gleichungen zur Bestimmung der Polarisationsverschiebung basieren ganz wesentlich auf der Annahme eines nicht entarteten Plasmas. Damit sind die Ergebnisse erst jenseits der Fermienergie vertrauenswürdig und überschätzen die Polarisierungseffekte für tiefere Temperaturen (blau gestrichelte Kurven in Abb. 4.7). Mehr zur Gültigkeit der Nichtentartungsnaheung findet sich in Kap. 5.2.1.

Um das Tieftemperaturverhalten der Kurven zu bestimmen, behelfen wir uns mit dem Grenzfall des total entarteten Plasmas. Ionisation und Anregung sind in so kalten Systemen nicht möglich, so dass alle Ionen im Grundzustand von Ti^{4+} existieren. Die Emitter sind dann Ti^{5+} -Ionen mit der selben Außenkonfiguration und einem durch Stoßionisation erzeugten $1s$ -Loch.

Für $k_B T = 0$ und einer Leitungselektronendichte von $n_e = 2.28 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ (siehe Kap. 2.2) können wir die Boltzmann-Verteilung aus Gl. (4.21) durch eine Stufenfunktion,

$$f(E) = \theta(E - e\varphi(r) - \mu) , \quad (4.26)$$

ersetzen und das Impulsintegral in der radialen Dichte der freien Elektronen $n_f(r)$ lösen. Nutzt man dabei, dass $\mu(k_B T = 0) = E_{\text{Fermi}}$, ergibt sich

$$n_f(r) = \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi\hbar^3} \left[(e\varphi(r) + E_{\text{Fermi}})^{3/2} - (e\varphi(r))^{3/2} \right]. \quad (4.27)$$

Mit dieser Formel gehen wir in den ISM-Iterationsalgorithmus und bestimmen das Störpotential in der Plasmakugel sowie die Polarisationsverschiebung. Es ergeben sich die Linienverschiebungen $\Delta K_\alpha^{T=0} = 2.34$ eV und $\Delta K_\beta^{T=0} = 13.84$ eV. Damit kennen wir die Startwerte für die Emissionsenergien.

Für den teilentarteten Temperaturbereich zwischen $k_B T = 0$ und $k_B T = E_{\text{Fermi}}$ könnte man die Poissongleichung mit einer Fermiverteilung für die Elektronen lösen. Dabei gestaltet sich der Umgang mit dem chemischen Potential als Herausforderung. Es kann aber durch unvollständige Inversion aus n_e gewonnen werden [17, 39]. An dieser Stelle wird dagegen die Verschiebung zwischen $k_B T = 0$ und $k_B T = E_{\text{Fermi}}$ durch eine quadratische Mischung der Lösungen der beiden Grenzfälle (vollständig entartet und nichtentartet) interpoliert. Auf diese Weise erhält man die durchgezogenen Kurven rechts in Abb. 4.7.

Schauen wir uns den Verlauf der Kurven an. Im Gegensatz zu Chlor steigt die Verschiebung in der Titanprobe nicht monoton mit wachsender Plasmatemperatur an. Dies liegt an den unterschiedlichen Zusammensetzungen der Proben (siehe Kap. 5.3). Im Polymerplasma werden mit steigenden Temperaturen immer mehr freie Ladungsträger erzeugt. Im Metallplasma sind von vorn herein eine Menge Ladungsträger vorhanden und weitere Ionisation setzt erst jenseits der Fermienergie ein. Damit haben wir also für kleine $k_B T$ den Fall der konstanten Elektronendichte bei anwachsenden Temperaturen und die Polarisationsverschiebung wird kleiner (siehe Abb. 4.5). Wenn aber ab etwa 15 eV neue, höhere Ladungszustände im Plasma auftreten, steigt die Verschiebung auf Grund der wachsenden Anzahl freier Elektronen wieder an. Beobachtet man die Emissionsenergie mit wachsender Temperatur wird sie zunächst blau- und dann rotverschoben. Die Spannweite dieses Umkehrreffekts beträgt für K_α nicht einmal ein halbes Elektronenvolt und für K_β kaum drei Elektronenvolt. Angesichts der aktuellen experimentellen Möglichkeiten wundert es nicht, dass dieser kleine Verschiebungseffekt bisher nicht detektiert wurde.

Um tatsächlich Plasmapolarisation in Systemen mittelschwerer Elemente nachzuweisen, empfiehlt es sich, eine große Dichtevariation zu benutzen, d.h. dünne und dichte Systeme zu vergleichen. Dazu wird in Kap. 6 ein Experiment vorgestellt, in dem die Emissionen des festkörperdichten Polymerplasmas mit Röntgenemissionen einer chlorhaltigen Gasprobe verglichen werden.

4.2.3 Absenkung der Ionisationsenergie

Im vorherigen Abschnitt haben wir gesehen, wie Plasmapolarisationseffekte die Emissionsenergien der Strahler verändern können. Schauen wir uns nun die Einflüsse auf die Ionisationsenergien an.

Wir wissen, dass der wesentliche Anteil der Ionisationsenergie benötigt wird, um die

Bindung des zu ionisierenden Elektrons zu lösen [48]. Ändert sich die Bindungsenergie durch Polarisationsverschiebungen, ändert sich die Ionisationsenergie entsprechend. Im Gegensatz zur Emission ist hier nur ein Energieniveau zu betrachten. Wir erhalten die Verschiebung in erster Ordnung der Störungstheorie direkt aus der Mittelung des konfigurationsabhängigen Störpotentials H' ,

$$\Delta E_{\text{ion}}^{(1)} = \langle \varphi_{\text{ion}} | H' | \varphi_{\text{ion}} \rangle . \quad (4.28)$$

Dabei ist das Einteilchenorbital φ_{ion} des zu ionisierenden Elektrons in dieser Arbeit immer das höchste besetzte Orbital. Die abschirmende Wirkung der freien Elektronen bewirkt eine Verringerung der Bindungs- und damit der Ionisationsenergie. Wenn der energetische Abstand zwischen den negativen, gebundenen und den positiven, freien Zuständen des Elektrons abnimmt, sprechen wir hier auch von der Absenkung des Kontinuums im Plasma, da die Bindungsenergien nun näher am Kontinuum liegen.

Genau genommen, ist das aber nicht das Gleiche [17]. Wir haben gesehen, dass die Energieverschiebung durch Mittelung des Störpotentials mit den entsprechenden Einteilchenwellenfunktionen bestimmt wird. Bildet man den Mittelwert mit den Wellenfunktionen φ_{ion} , verschiebt sich der Bindungszustand. Bildet man den Mittelwert mit den Wellenfunktionen freier Elektronen, verschiebt sich die Kontinuumschante. Details zur Absenkung des Kontinuums für die freien Plasmaelektronen finden sich in Kap. 5.2.1.

Besondere Bedeutung kommt dem Fall zu, in dem die Plasmaumgebung einen Bindungszustand so stark verschiebt, dass er nicht mehr besetzt werden kann. Das passiert wenn $\Delta E_{\text{ion}}^{(1)}$ größer ist als die Bindungsenergie. In der Summe hat das Elektron dann eine positive Gesamtenergie und ist frei. Dieses Phänomen ist als Druckionisation oder auch Motteffekt bekannt [65, 17].

Insbesondere bei der Betrachtung möglicher Anregungszustände ist der Motteffekt zu berücksichtigen. Rutschen Niveaus ins Kontinuum, stehen sie nicht mehr für angeregte Elektronen zur Verfügung. Die ursprüngliche Anregungsenergie reicht aus, um das Elektron direkt zu ionisieren. Ob die Besetzung eines Anregungszustandes möglich ist oder nicht, hängt somit stark von den Plasmaparametern ab. Da dies essentiell für die Bestimmung der ionischen Zustandssummen ist, muss ein geeigneter Umgang mit druckionisierten Zuständen gefunden werden, siehe Kap. 5.2.2.

Abbildung 4.8 zeigt die plasmaabhängigen Ionisationsenergien der argonartigen ($Z_{\text{ion}} = 4$) bis aluminiumartigen ($Z_{\text{ion}} = 9$) Titanionen über $k_B T$. In grün sind die Ergebnisse für die Grundzustandskonfiguration gegeben, in rot und orange die Ergebnisse für die angeregten Konfigurationen mit dem zu ionisierenden Elektron auf einem 3d- bzw. 4s-Niveau. Die waagerechten Linien zeigen die ungestörten Ionisationsenergien aus Kap. 4.1.2. Die benutzte Dichte-Temperatur-Relation $n_e(k_B T)$ ist in Kap. 5.3 beschrieben.

Mit steigender Plasmatemperatur nehmen die Ionisationsenergien zunächst zu und dann ab. Dieses Verhalten ist ganz analog zu den Emissionsenergien aus Kap. 4.2.2. Es beruht darauf, dass bei steigender Temperatur die Dichte zunächst konstant bleibt und erst nach Einsetzen weiterer Ionisation mit ansteigt. Entsprechend nimmt die Polarisationsverschiebung erst ab und dann wieder zu.

Man sieht, dass die Ionisationsenergien der Grundzustandskonfiguration trotz Modifika-

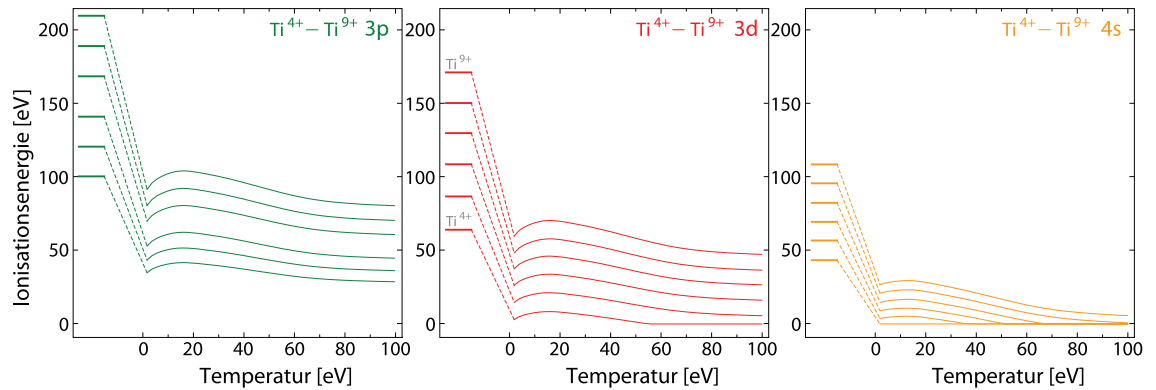


Abb. 4.8: Temperaturabhängige Polarisationsverschiebung der Ionisationsenergie verschiedener Ionisationsstufen im Titanplasma: (grün) Grundzustandskonfiguration, (rot) Valenzelektron auf 3d-Niveau, (orange) Valenzelektron auf 4s-Niveau. Die waagerechten Linien geben die ungestörten Ionisationsenergien an. (Dichte-Temperatur-Relationen siehe Kap. 5.3.)

tion durch das Plasma deutlich von Null verschieden sind. Die 3p-Niveaus gehen für die hier betrachteten Plasmamaparameter also nicht im Kontinuum auf, es kommt nicht zu plasmainduzierter Autoionisation. Mit den Anregungsniveaus verhält es sich anders. Je nach Plasmabedingungen existieren sie als Bindungszustände oder liegen im Kontinuum, d.h. ihre Ionisationsenergie ist Null. Vergleicht man die Kurven, können Elektronen über einen großen Parameterbereich hinweg 3d-Orbitale besetzen, während die 4s-Niveaus insbesondere bei den weniger geladenen Ionen dauerhaft Teil des Kontinuums sind.

Die durch das Medium veränderten Ionisationsenergien bilden eine wesentliche Grundlage zur Berechnung der Plasmazusammensetzung. Sie entscheiden nicht nur darüber, welche Zustände besetzt werden können, sondern auch mit welcher Wahrscheinlichkeit dies geschieht.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, wie sich die unterschiedlichen Plasmamaparameter auf Energiezustände auswirken. Um aber eine konsistente Beschreibung zu erhalten, muss klar sein, in welcher Beziehung die Parameter zueinander stehen. Die Betrachtung ist letztendlich selbstkonsistent zu führen, da Energieverschiebungen, Ionisation und Plasmadichte wie -temperatur miteinander verkettet sind.

Diesem Thema widmet sich ausführlich das anschließende Kapitel.

K 5

Plasmazusammensetzung

Die Röntgenspektren mittelschwerer Elemente in einem warmen, dichten Plasma bestehen aus einer Vielzahl einzelner Linien, die von Ionen in verschiedensten Anregungs- und Ionisationszuständen emittiert wurden. Um Emissionsprofile zu berechnen, muss man daher zunächst das Vorkommen der einzelnen Ionenspezies und die Freie-Elektronen-Dichte temperaturabhängig bestimmen.

Abgrenzung zu anderen Modellen

Es gibt eine Reihe etablierter Codes zur Berechnung der Plasmazusammensetzung. Um Mediumeffekte auf die Ionisationsenergien zu berücksichtigen, wird die Absenkung der Kontinuumschante dabei üblicherweise in einem Steward-Pyatt-artigen Modell behandelt [66, 67]. In diesem Modell wird die Änderung der Ionisationsenergie aus den bekannten Fällen der Debyeabschirmung für dünne, heiße Plasmen und dem Ionensphären-Modell (mit konstanter Elektronendichte) für dichte, kalte Plasmen interpoliert. Übersteigt die Verschiebung für gegebene Plasmamparameter die ungestörte Ionisationsenergie, wird das entsprechende Elektron als frei angesehen. Der Zustand liegt nun im Kontinuum und sein Beitrag in der internen Zustandssumme (IZS) verschwindet. Diese harte Unterscheidung nach gebundenen und freien Elektronen kann allerdings zu Problemen führen.

Ein Beispiel: Der FLYCHK Code [68, 69] ist eines der verbreitetsten Programme zur Modellierung von Besetzungszahlen und Spektren. (Allein für die online Nutzung am NIST sind 300 Nutzer registriert [70] und Veröffentlichung [68] ist die meist zitierte HEDP-Veröffentlichung seit 2005 [71].) FLYCHK berechnet Ionenverteilungen in Plasmen, indem es Ratengleichungen für die Besetzung einzelner Energieniveaus unter Berücksichtigung atomarer Stoß- und Strahlungsprozesse löst. Diese Lösungen weisen Dichtesprünge auf, wenn Bindungszustände mit Änderung der Plasmamparameter druckionisiert werden, da diese Zustände plötzlich aus den implementierten Ratengleichungen verschwinden. Sie fallen einfach aus der Summe der Coulombzustände heraus, welche den Hauptbeitrag der internen Zustandssumme bildet (siehe Kap. 5.2). Da die Wahrscheinlichkeit zur Druckionisation eines Elektrons in nicht oder nur leicht ionisierten Teilchen besonders hoch ist, sind diese Unstetigkeiten bei der Dichtebestimmung von M-Schalen-Ionen kritisch zu

betrachten. Verschwindet ein Zustand einfach an der Mottdichte, geht schlagartig ein Großteil der Ionenpopulation in den nächst höheren Ionisationszustand. Physikalisch angemessener ist es, den Einfluss eines Bindungselektrons nach und nach abzuschwächen, bis es vollständig ionisiert ist, und damit einen stetigen Übergang zwischen den Populationen der Ionisationsstufen zu erreichen.

Ein weiteres Beispiel: Nicht nur bei der Zusammensetzung, auch bei der Frage nach möglichen Anregungszuständen für die Emission spielt die Absenkung der Kontinuums-kante eine signifikante Rolle. Zur Konstruktion synthetischer Röntgenspektren wie in [41] müssen alle Linienkomponenten, die je nach Plasmaparametern Übergänge von verschwindenden Bindungszuständen beinhalten, per Hand aussortiert werden, da es analog zum vorherigen Beispiel kein stetiges Ausblenden dieser Zustände bei Druckionisation gibt.

Alternativ zu den Steward-Pyatt-ähnlichen Ansätzen kann die interne Zustandssumme energieunabhängig durch die statistischen Gewichte der einzelnen Teilchen genähert werden. Dies geschieht z.B. in COMPTRA04 [72]. In diesem Programmpaket werden Zusammensetzungsrechnungen in einem Modell partiell ionisierter Plasmen auf Basis von gekoppelten Sahagleichungen ausführt. Die Absenkung der Kontinuums-kante wird von den Zustandssummen losgelöst und durch das Einführen von Wechselwirkungstermen in die chemischen Potentiale berücksichtigt. Die Anregungszustände der einzelnen Ionen werden separat mit Hilfe einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung temperaturabhängig besetzt.

Zielstellung

In dieser Arbeit geht es nun darum, eine Möglichkeit zur Berechnung der Plasmazusammensetzung zu finden, die auf internen Zustandssummen basiert, welche einerseits von vorn herein ionische Anregungszustände und Mediumeffekte beinhalten und andererseits keine Unstetigkeiten bei druckionisierten Bindungszuständen aufweisen.

Ein Ansatz, um mögliche Instabilitäten in der internen Zustandssumme zu umgehen, ist die Planck-Larkin-Renormierung (PLR). Sie wurde für wasserstoffartige Systeme entwickelt und soll im Folgenden auf M-Schalen-Ionen erweitert werden.

Im kommenden Abschnitt wird die Berechnung der Plasmazusammensetzung mittels Sahagleichungen im Rahmen einer Gleichgewichtsnäherung vorgestellt. Im zweiten Abschnitt wird zunächst besonderes Augenmerk auf die Zustandssumme der freien Elektronen gelegt. Dann werden die für alle Elektronendichten kontinuierlichen Planck-Larkin-Zustandssummen der verschiedenen Ionen beschrieben. Im dritten Abschnitt wird die vorgestellte Methode angewandt, um die Zusammensetzung der experimentell untersuchten Plasmen zu bestimmen.

5.1 Berechnung der Plasmazusammensetzung im thermischen Gleichgewicht

Plasmen stellen eine Mischung verschiedener Ladungsträger und teilweise neutraler Teilchen dar. Atome mit mehreren Elektronen können in verschiedenen Ladungszuständen auftreten. In der Beschreibung warmer, dichter Systeme muss dieser Mischung aus Teilchen unterschiedlicher Ionisationsstufen Rechnung getragen werden.

Im chemischen Bild werden Atome A^0 , Elektronen e und alle m -fach positiv geladenen Ionen A^m als eigene Teilchensorte angesehen. Unter Annahme eines lokalen thermischen Gleichgewichts (LTE) lässt sich die Zusammensetzung des Plasmas mit einem Satz gekoppelter Sahagleichungen bestimmen [39]. Geht man zunächst von einer idealen Gasmischung der verschiedenen Komponenten aus, gilt für jede Teilchensorte c

$$\exp \left[\frac{\mu_c^{\text{id}}}{k_B T} \right] = \frac{n_c \lambda_c^3}{g_c}, \quad (5.1)$$

mit dem chemischen Potential des idealen Gases μ_c^{id} , der thermischen Wellenlänge λ_c und dem statistischen Gewicht g_c . Details zur Gültigkeit der Nichtentartungsnäherung werden in Kap. 5.2.1 gegeben. Lässt man Wechselwirkungen zwischen den Teilchen zu, wird das chemische Potential um diese Wechselwirkungsbeiträge erweitert [73, 39],

$$\mu_c = \mu_c^{\text{id}} + \mu_c^{\text{int}} \quad (5.2)$$

$$= k_B T \ln \left[\frac{n_c \lambda_c^3}{g_c} \right] + \Delta_c. \quad (5.3)$$

An Stelle dieser Aufspaltung kann man aber auch die Form des chemischen Potentials eines idealen Gases beibehalten und das statistische Gewicht durch die interne Zustandssumme σ_c^{in} (IZS) ersetzen, die nun die Wechselwirkungen enthält,

$$\mu_c = k_B T \ln \left[\frac{n_c \lambda_c^3}{\sigma_c^{\text{in}}} \right]. \quad (5.4)$$

Die interne Zustandssumme ist eine statistische Größe, die berücksichtigt, welche Energiezustände ein Teilchen besetzen kann. Während das statistische Gewicht nur die Entartung von Drehimpulszuständen beinhaltet, gehen in die IZS der Grundzustand sowie interne Anregungszustände des betrachteten Teilchens explizit ein. Die entsprechenden Energieniveaus werden durch Wechselwirkungen mit einem Medium modifiziert, wodurch sich ihr Gewicht in der Zustandssumme verändert. Wir berücksichtigen hier die Absenkung der Kontinuumschance durch die Abschirmung der Coulombpotentiale in einer Plasmaumgebung (siehe Kap. 4.2). Andere Wechselwirkungsterme, z.B. auf Grund von Polarisierung neutraler Atome, werden im Folgenden vernachlässigt. In den für diese Arbeit relevanten Plasmen existieren nur in Grenzbereichen neutrale Teilchen, genauer nur im Polymerplasma bei niedrigen Temperaturen. Dem gegenüber steht ein breiter Parameterbereich mit einer Vielzahl mehrfach geladener Ionen, so dass die Coulombwechselwirkung sowie deren Abschirmung die Hauptbeiträge liefern. Details zur Bestimmung der internen Zustandssumme folgen für die freien Elektronen in Kap. 5.2.1 und für Ionen in Kap. 5.2.2.

Sahagleichungen

Wir benutzen die Gleichgewichtsbedingung für die chemischen Potentiale,

$$\mu_{(m)} = \mu_{(m+1)} + \mu_e , \quad (5.5)$$

und erhalten ein Massenwirkungsgesetz, das die Teilchendichten der Ionen A^m , der Ionen der nächsten Ionisationsstufe A^{m+1} und der freien Elektronen zueinander in Beziehung setzt,

$$\frac{n_{(m+1)} n_e}{n_{(m)}} = \frac{\sigma_e^{\text{in}}}{\lambda_e^3} \frac{\sigma_{(m+1)}^{\text{in}}}{\sigma_{(m)}^{\text{in}}} . \quad (5.6)$$

Dies ist die so genannte Sahagleichung. Da sich die thermischen Wellenlängen $\lambda_c = \sqrt{2\pi\hbar^2/m_c k_B T}$ nur um eine Elektronenmasse unterscheiden, haben wir $\lambda_{(m)} = \lambda_{(m+1)}$ gesetzt.

Die Dichten der höheren Ionisationszustände können unter Annahme sukzessiver Ionisation über eine Folge solcher Massenwirkungsgesetze auf den selben Referenzzustand m_0 , z.B. das Atom ($m_0 = 0$), bezogen werden. Es gilt dann

$$n_{(m_0+m)} = \left[\frac{1}{n_e \lambda_e^3} \right]^m \sigma_e^{\text{in}}(m) \frac{\sigma_{(m_0+m)}^{\text{in}}}{\sigma_{(m_0)}^{\text{in}}} n_{(m_0)} . \quad (5.7)$$

Dies sind die gekoppelten Sahagleichungen.

Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, warum die IZS der freien Elektronen $\sigma_e^{\text{in}}(m)$ intrinsisch von den Ionisationsstufen abhängt. Im idealen Plasma spüren die Elektronen nicht, aus welchem Zustand sie stammen, es gilt $\sigma_e^{\text{in}}(m) = (g_e)^m = 2^m$. Die Änderung dieser Beziehung folgt direkt aus der Wechselwirkung von Ionen und Plasmaelektronen.

Um die unbekannte Referenzdichte $n_{(m_0)}$ zu ersetzen, wird die absolute Probendichte n_{total} als Parameter vorgegeben. Es gilt

$$n_{\text{total}} = \sum_{m=0}^M n_{(m_0+m)} , \quad (5.8)$$

wobei die Summe von der Ionisationsstufe des Referenzzustandes bis zum höchsten betrachteten Ion läuft. Zudem ist die Häufigkeit der einzelnen Ionen mit der Freien-Elektronen-Dichte n_e verknüpft,

$$n_e = n_e^{\text{ex}} + \sum_{m=0}^M m \cdot n_{(m_0+m)} . \quad (5.9)$$

n_e berücksichtigt dabei nicht nur die Summe aller ionisierten Elektronen, sondern auch mögliche externe Elektronenquellen. Eine solche Quelle für n_e^{ex} kann wie in Metallen ein Hintergrund aus Leitungselektronen sein ($m_0 \neq 0$). Auch Elektronen, die nicht aus den betrachteten (Emitter-)Ionen sondern aus anderen Teilen der Probe (Polymerbestandteile) stammen, werden hier als externe Quelle angesehen.

5.2 Interne Zustandssummen

Die neben den Dichten wesentlichen Größen in den gekoppelten Sahagleichungen (5.7) sind die internen Zustandssummen der Elektronen und Ionen. Da wir im chemischen Bild arbeiten, begegnen uns mit den M-Schalen-Ionen Teilchen, die mit verschiedenen elektronischen Konfigurationen auftreten können (Anregungszustände). Diese unterschiedlichen Teilchenzustände werden in der IZS abgebildet und ihre Auftrittswahrscheinlichkeiten über Energien und Entartungsfaktoren gewichtet. Da das umgebende Medium die Energiezustände beeinflusst, sind die ISZ zudem die Faktoren, die Polarisierungseffekte des Plasmas in die Berechnungen einbringen.

5.2.1 Die Zustandssumme der Elektronen

Im Gegensatz zu den Ionen müssen für die freien Elektronen keine internen Anregungszustände berücksichtigt werden. Daher benutzen wir hier die Aufspaltung des chemischen Potentials in ideale und Wechselwirkungsanteile (Gl. (5.3)) und finden als Ausdruck für die Zustandssumme

$$\sigma_e^{\text{in}} = g_e e^{-\Delta_e/k_B T} . \quad (5.10)$$

Δ_e beschreibt Energieänderungen der freien Elektronen im Plasma. Im einfachsten Falle ist dies eine Korrektur der Quasiteilchenenergie von $\frac{p^2}{2m}$ nach $\frac{p^2}{2m} + \Delta_e$ ohne Verbreiterung der Zustände (rigid shift) [17, 39].

Gültigkeit der Nichtentartungsnäherung Bevor wir uns verschiedene Beiträge zur Energieverschiebung Δ_e ansehen, sollte zunächst einmal geklärt werden, inwieweit die bisher stillschweigend benutzte Nichtentartungsnäherung für die chemischen Potentiale gerechtfertigt ist. Für die Ionen ist diese Frage auf Grund ihrer großen Massen (und damit kleiner thermischer Wellenlängen) nicht von Bedeutung, für die Elektronen bleibt sie zu prüfen.

Der Einfachheit halber setzen wir zunächst $\Delta_e = 0$, vernachlässigen also die Wechselwirkungen der Elektronen. Dann gilt $\sigma_e^{\text{in}} = g_e = 2s + 1 = 2$.

Gibt man in den gekoppelten Sahagleichungen (5.7) die Nichtentartungsnäherung der Elektronen auf, gilt allgemeiner

$$n_{(m_0+m)} = \left[e^{-\mu_e/k_B T} \right]^m \frac{\sigma_{(m_0+m)}^{\text{in}}}{\sigma_{(m_0)}^{\text{in}}} n_{(m_0)} , \quad (5.11)$$

wobei $\exp[-\mu_e/k_B T]$ nun direkt aus dem Fermi-Integral

$$\frac{n_e \lambda_e^3}{g_e} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{e^{x-\mu_e/k_B T} + 1} \quad (5.12)$$

bestimmt wird.

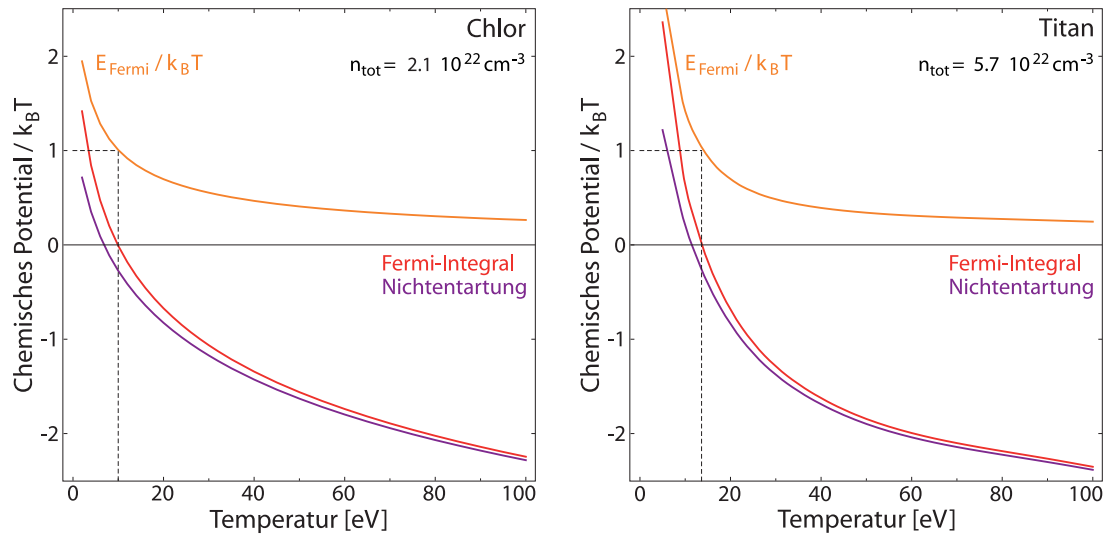


Abb. 5.1: Vergleich der chemischen Potentiale der freien Elektronen in Einheiten der Plasmatemperatur (rot) sowie Ergebnisse in Nichtentartungsnäherung (violett) für die Beispielsysteme aus Kap. 5.3. Für Temperaturen jenseits der Fermienergie kann die Nichtentartungsnäherung benutzt werden, die Abweichungen betragen weniger als 10 %. ($n_e(k_B T)$ siehe Kap. 5.3).

Abbildung 5.1 zeigt das so bestimmte chemische Potential der Plasmaelektronen in Relation zu $k_B T$ (in Rot) und die nicht entartete Lösung,

$$\frac{\mu_e}{k_B T} = \ln \left[\frac{n_e \lambda_e^3}{g_e} \right], \quad (5.13)$$

(in Violett). Plasmatemperatur und -dichte sind durch die Zusammensetzung (Gl. (5.11) und Gl. (5.9)) aneinander gekoppelt. Ergebnisse für die Zusammensetzungen und die Dichte-Temperatur-Relationen $n_e(k_B T)$ sind für die Polymer- und Titanplasmen in Kap. 5.3 angegeben.

Man sieht, dass das chemische Potential aus Gl. (5.12) für kleine Temperaturen gegen die Fermienergie strebt. Im Falle vollständiger Entartung ($T = 0$) sind beide Größen identisch. Für endliche Temperaturen jenseits der Fermienergie geht die Lösung in den Nichtentartungsfall über. Die Abweichungen liegen für $\theta = 1$ (Ti $k_B T = 13.61$ eV, Cl $k_B T = 9.92$ eV) bei etwa 10 % und nehmen mit steigenden Temperatur weiter ab. Die Bedingung für die Nichtentartung $\exp \left[\frac{\mu_e^{\text{id}}}{k_B T} \right] \ll 1$ ist also für die beiden Modellsysteme über einen Großteil des relevanten Parameterbereichs gegeben.

Auch wenn wir Wechselwirkungen berücksichtigen, bleibt die Annahme eines nicht-entarteten Systems berechtigt. In den folgenden Abschnitten wird gezeigt, dass die wesentlichen Wechselwirkungsbeiträge negativ sind, d.h. $\Delta_e < 0$. Es folgt $\exp \left[\frac{\mu_e^{\text{id}} + \Delta_e}{k_B T} \right] < \exp \left[\frac{\mu_e^{\text{id}}}{k_B T} \right] \ll 1$ für $k_B T > E_{\text{Fermi}}$.

Damit ist die Nichtentartungsnäherung neben den Ionen auch für die freien Elektronen im Polymer- und Titanplasma bei nicht allzu kalten Temperaturen gerechtfertigt.

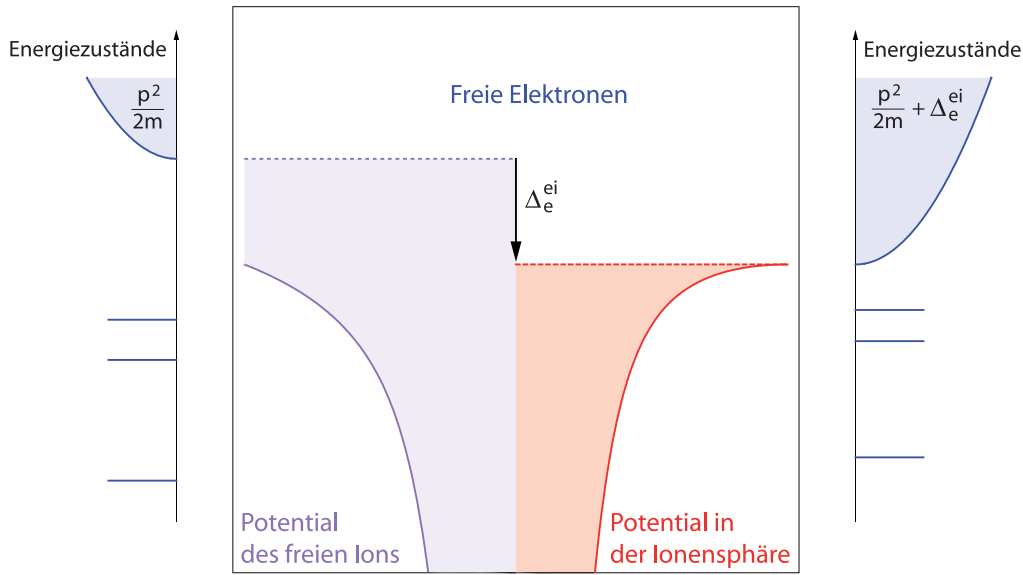


Abb. 5.2: Vergleich des Coulombpotentials eines freien Ions mit dem Potential in der ISM-Kugel. Die Abschirmung des Ionenpotentials bewirkt eine Energieverschiebung der freien Elektronen. Diese ist durch die Differenz des freien und des abgeschirmten Potentials am Wigner-Seitz-Radius gegeben.

Absenkung des Kontinuums für die freien Elektronen (e-i-Beiträge)

Kommen wir zurück zu den Wechselwirkungsbeiträgen Δ_e im chemischen Potential der freien Elektronen.

In Kap. 4.2 wurde das Ionensphären Modell (ISM) vorgestellt. In diesem Modell bewirkt das Plasma ein Störpotential, welches die Energiezustände der Ionen beeinflusst (Linienverschiebung, Absenkung der Ionisationsenergie). Vergleicht man das Coulombpotential eines freien Ions mit dem Potential, das ein Ion in einer Kugel gefüllt mit freien Elektronen erfährt, lässt sich die Störung durch das Plasma bestimmen. Analog muss man fragen: Wie ändert sich das Spektrum freier Elektronen, wenn die Plasmaumgebung an- bzw. ausgeschaltet wird?

Um diese Frage zu klären, setzen wir ein Testelektron auf den Radius der Ionensphäre. Ohne Plasma spürt es dort das anziehende Coulombpotential des Ions, mit Plasma spürt es dort keine Beeinflussung, da der Wigner-Seitz-Radius gerade so gewählt ist, dass die Kugel nach außen neutral wirkt. Mit Einschalten der Plasmaumgebung verschieben sich also nicht nur die Energien der gebundenen Elektronen hin zu kleineren Ionisationsenergien. Daneben können die freien Elektronen nun mit niedrigeren Energien existieren, ohne im abgeschirmten Potential des Ions gefangen zu werden (siehe Abb. 5.2). An dieser Stelle betrachten wir eine globale Verschiebung der Kontinuumschance für die freien Elektronen. Die Absenkung der Energie ist durch das Ionenpotential am ISM-Radius gegeben (siehe Kap. 4.2.1, Gl. (4.16)),

$$\Delta_e^{ei} = -\frac{Z_{\text{ion}} e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = -\frac{e^2}{\epsilon_0} \left(\frac{Z_{\text{ion}}}{4\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{n_e}{3} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (5.14)$$

Durch die Ladung der Ionen Z_{ion} sind diese Beiträge und damit auch das chemische Po-

tential der Elektronen (5.3) nun abhängig von den Ionisationsstufen. Während bei idealen Gasen die IZS durch sukzessive Ionisation einfach potenziert wird, $\sigma_e^{\text{in}}(m) = (g_e)^m = 2^m$, muss nun jede durchlaufene Ionisationsstufe beachtet werden.

Wenn sich in dichten Medien in direkter Nachbarschaft weitere Ionen befinden, können ohne abschirmendes Plasma auch sie zur Energieabsenkung beitragen. Diese kleinen Beiträge aus der Wechselwirkung mit benachbarten Teilchen bleiben hier unberücksichtigt. Das nacheinander Anwenden der Massenwirkungsgesetze (5.6) liefert dann mit (5.10)

$$\sigma_e^{\text{in}}(m) = 2^m \exp \left[\frac{e^2}{(4\pi)^{\frac{2}{3}} \varepsilon_0} \frac{(n_e/3)^{\frac{1}{3}}}{k_B T} \sum_{x=1}^m (m_0 + x)^{\frac{2}{3}} \right]. \quad (5.15)$$

Die einzelnen Ionisationsstufen sind durch $Z_{\text{ion}} = m_0 + x$ realisiert.

Quasipartikel in Montroll-Ward-Näherung (e-e-Beiträge)

Neben den bisher betrachteten Elektron-Ion-Beiträgen soll nun untersucht werden, in wie weit Wechselwirkungen zwischen den Elektronen in der Plasmawolke wesentliche Beiträge zur Energieverschiebung Δ_e liefern.

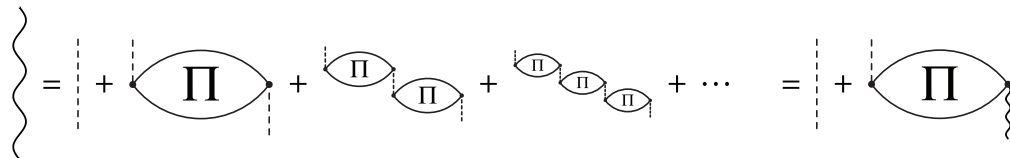
Diese e-e-Beiträge sind durch die elektronische Selbstenergie Σ_e gegeben. Ausführliche Abhandlungen zur quantenstatistischen Beschreibung von Plasmen im Rahmen der Greenfunktionen-Technik, zum Einführen der Selbstenergie und ihrer Berechnung in verschiedenen Näherungen sind in den Monographien [39, 17] sowie in [38] zu finden. An dieser Stelle werden nur zum Verständnis wichtige Schlagworte wiederholt.

Im Folgenden betrachten wir das Plasma in abgeschirmter Leiternäherung, d.h. wir nehmen an, dass jeweils nur zwei Teilchen gleichzeitig miteinander wechselwirken. Die Wechselwirkung wird dabei durch abgeschirmte Coulombpotentiale vermittelt, die den Einfluss der anderen Plasmateilchen auf den Stoßprozess enthalten (binary collision, screened ladder approximation).

Für das abgeschirmte Potential $V^S(\vec{q}, \hbar\omega)$, die Polarisationsfunktion $\Pi(\vec{q}, \hbar\omega)$ und die dielektrische Funktion $\varepsilon(\vec{q}, \hbar\omega)$ gilt die Dysongleichung

$$V^S(\vec{q}, \hbar\omega) = \frac{V(q)}{1 - V(q)\Pi(\vec{q}, \hbar\omega)} = \frac{V(q)}{\varepsilon(\vec{q}, \hbar\omega)}. \quad (5.16)$$

Eine übersichtliche und anschauliche Darstellung der Dysongleichung kann in Form von Feynmangrafen gegeben werden [38, 17]



Die Summe der Diagramme bildet eine geometrische Reihe, die auf Gl. (5.16) führt. Dabei stellen die Wellenlinien das abgeschirmte und die gestrichelten Linien das ungestörte Coulombpotential, $V^S(\vec{q}, \hbar\omega)$ und $V(q)$, dar. Bildlich gesprochen, verhindern die Polarisationsblasen $\Pi(\vec{q}, \hbar\omega)$ den freien Austausch von Photonen, da diese vorher von anderen

Elektronen aufgehalten werden. Dies wiederholt sich beliebig oft, bevor die eigentliche Wechselwirkung vermittelt wurde. Die Elektronen der Polarisationsblase selbst erfahren im Plasma wiederum Selbstenergiekorrekturen. Daraus ergeben sich die ersten fünf Terme der folgenden Reihe und ähnlich Diagramme höherer Ordnung,

$$\Pi = \text{bubble}(\Pi) + \text{bubble}(\text{self-energy}) + \text{bubble}(\text{self-energy}) + \text{bubble}(\text{two self-energies}) + \dots$$

Darüber hinaus sind die Zustände vor und nach dem Abfangen der Photonen über Vertices aneinander gekoppelt. Der Übergang von einem zum anderen Zustand unterliegt ebenfalls Plasmaeinflüssen, die in Vertexkorrekturen eingehen, welche durch Diagramme des letzten Typs in obiger Darstellung von Π repräsentiert werden.

Die niedrigste Ordnung dieser Entwicklung der Polarisationsfunktion nach Potentiallinien ist die random phase approximation (RPA). Die Propagatoren der RPA-Polarisationsblase beschreiben freie, unbeeinflusste Teilchen und die Vertexkorrekturen, also Diagramme mit Wechselwirkungen zwischen den beiden Propagatoren, werden vernachlässigt. Die entsprechende analytische Darstellung der RPA-Polarisationsfunktion lautet [17]

$$\begin{aligned} \Pi^{\text{RPA}}(\vec{q}, \hbar\omega) &= \text{bubble} \\ &= g_e \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{f_e(E_p) - f_e(E_{p+q})}{E_p - E_{p+q} + (\hbar\omega + i0)} . \end{aligned} \quad (5.17)$$

Daraus kann man die dielektrische Funktion der Elektronen in RPA angeben,

$$\varepsilon(\vec{q}, \hbar\omega) = 1 - V(q)\Pi(\vec{q}, \hbar\omega) , \quad (5.18)$$

$$\varepsilon^{\text{RPA}}(\vec{q}, \hbar\omega) = 1 - 2V(q) \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{f_e(E_p) - f_e(E_{p+q})}{E_p - E_{p+q} + (\hbar\omega + i0)} . \quad (5.19)$$

Wie hängt dies nun mit den von uns gesuchten Wechselwirkungsbeiträgen zusammen? Es lässt sich zeigen, dass der dynamische Anteil des chemischen Potentials der Elektronen, also $\mu_e - \mu_e^{\text{id}} = \Delta_e$, in erster Ordnung durch die mittlere Selbstenergie $\langle \Sigma_e \rangle$ gegeben ist [17]. Die Einteilchen-Selbstenergie der Elektronen beschreibt die Energieänderung, die ein Elektron durch die Wechselwirkung mit den Plasmaelektronen in Polarisationswolke erfährt. Ähnlich wie beim oben beschriebenen Photon kann das Elektron nicht frei propagieren, sondern interagiert über abgeschirmte Potentiale mit dem Plasma. Wir beschränken uns in der Selbstenergie auf eine bestimmte Form von Diagrammen,

$$\text{wavy line} = \text{dashed line} + \text{bubble}(\Pi) + \text{bubble}(\Pi, \text{self-energy}) + \dots = \text{dashed line} + \text{bubble}(\Pi) ,$$

d.h. wir betrachten die Summe von Diagrammen mit bis zu beliebiger Ordnung geschachtelten Polarisationsblasen (ring summation). Setzen wir jetzt die Polarisationsfunktion in niedrigster Ordnung ein, erhalten wir die Energieverschiebung zum idealen Elektronengas

in Montroll-Ward-Näherung [38],

$$\Sigma_e^{\text{HF}} + \Sigma_e^{\text{MW}} = \text{diagram 1} + \text{diagram 2} \quad (5.20)$$

Der erste Term ist die Hartree-Fock-Selbstenergie. Sie ist reiner Quantennatur und beschreibt die Austauschwechselwirkung der Elektronen. Der zweite Term ist die Montroll-Ward-Selbstenergie. Sie enthält die grundlegenden Wechselwirkungen mit den Elektronen der Abschirmwolke.

In [39] wird analog die thermische Zustandsgleichung in Montroll-Ward-Näherung angegeben,

$$p(\mu_c, T) = p^{\text{id}} + p^{\text{HF}} + p^{\text{MW}}. \quad (5.21)$$

Auch hier treten neben dem idealen Beitrag Hartree-Fock- und Montroll-Ward-Terme auf. Die aus dem Druck $p(\mu_c, T)$ über $n_c = (\partial p / \partial \mu_c)_T$ bestimmten Teilchendichten sind dann Funktionen der chemischen Potentiale der Teilchensorten c und der Plasmatemperatur $k_B T$. Unvollständige Inversion der Dichtefunktionen liefert wiederum die chemischen Potentiale als Funktionen der Plasmaparameter [39],

$$\mu_c(n_c, T) = \mu_c^{\text{id}} - \frac{e_c^2}{\lambda_c} I_{-1/2} \left(\frac{\mu_c^{\text{id}}}{k_B T} \right) - \frac{\lambda_c^3}{(2s_c + 1) I_{-1/2} \left(\frac{\mu_c^{\text{id}}}{k_B T} \right)} \frac{\partial p^{\text{MW}}}{\partial \left(\frac{\mu_c^{\text{id}}}{k_B T} \right)}. \quad (5.22)$$

$I_{-1/2} \left(\frac{\mu_c^{\text{id}}}{k_B T} \right)$ ist ein Fermi-Integral und p^{MW} ist der Montroll-Ward-Druckterm [39],

$$p^{\text{MW}} = - \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\pi} \coth \left[\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right] \left(\arctan \left[\frac{\text{Im } \varepsilon^{\text{RPA}}(\vec{p}, \omega)}{\text{Re } \varepsilon^{\text{RPA}}(\vec{p}, \omega)} \right] - \text{Im } \varepsilon^{\text{RPA}}(\vec{p}, \omega) \right). \quad (5.23)$$

Wieder stellen der zweite und dritte Summand in (5.22) Hartree-Fock- und Montroll-Ward-Beiträge dar. Eine Auswertung dieser Gleichungen für den nicht entarteten Grenzfall liefert [39]

$$\mu_c = \mu_c^{\text{id}} - \frac{\kappa e^2}{2} - 2\pi \sum_b n_b \lambda_{bc}^3 \left(-\sqrt{\pi} \frac{\xi_{bc}^2}{8} - \frac{\delta_{bc}}{2s_c + 1} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4} + \frac{\xi_{bc}}{2} \right) \right). \quad (5.24)$$

Für das reine Elektronengas gilt

$$\mu_e^{\text{id}} = \frac{n_e \lambda_e^3}{g_e}, \quad \kappa = \kappa_{\text{Debye}} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 k_B T}}, \quad \lambda_{ee} = \frac{\lambda_e}{\sqrt{2\pi}}, \quad \xi_{ee} = \frac{e^2 \sqrt{2\pi}}{k_B T \lambda_e}. \quad (5.25)$$

Damit folgt für das chemische Potential der freien Elektronen

$$\mu_e = \frac{n_e \lambda_e^3}{2} - \frac{e^2}{2} \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 k_B T}} + \frac{\sqrt{2\pi^2} n_e \lambda_e e^4}{8(k_B T)^2} - \frac{n_e \lambda_e^3}{8\sqrt{2}} + \frac{n_e \lambda_e^2 e^2}{4k_B T} \quad (5.26)$$

und schließlich für die Quasiteilchenverschiebung in Montroll-Ward-Näherung

$$\Delta_e^{\text{MW}} = \Delta_e^{\text{DH}} + \frac{\sqrt{2\pi^2} n_e \lambda_e e^4}{8(k_B T)^2} - \frac{n_e \lambda_e^3}{8\sqrt{2}} + \frac{n_e \lambda_e^2 e^2}{4k_B T}. \quad (5.27)$$

Betrachtet man zum nichtentarteten Grenzfall zusätzlich den statischen Grenzfall, also $\omega \rightarrow 0$ statt des Frequenzintegrals in (5.23), bleibt nur der erste Term übrig. Dieser ist als Debye-Hückel-Näherung bekannt,

$$\Delta_e^{\text{DH}} = -\frac{e^2}{2} \kappa_{\text{Debye}} = -\frac{e^2}{2} \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 k_B T}} . \quad (5.28)$$

Dabei ist κ_{Debye} die inverse Abschirmlänge (5.25). Die dynamischen Anteile der Montroll-Ward-Näherung ergeben Korrekturterme zur Debye-Hückel-Theorie. Im nächsten Abschnitt wird untersucht werden, für welche Parameterbereiche diese Beiträge in unseren Modellsystemen relevant sind.

Vergleich der Beiträge

Welchen Anteil haben nun die Elektron-Elektron- und Elektron-Ion-Terme an den Quasiteilchenenergien? Um dies zu beantworten, vergleichen wir die Absenkung des Kontinuums Δ_e^{ei} (5.14) durch die Elektron-Ion-Wechselwirkung mit den Elektron-Elektron-Beiträgen in Debye-Hückel- Δ_e^{DH} (5.28) bzw. Montroll-Ward-Näherung Δ_e^{MW} (5.27) für die experimentell untersuchten Systeme. Zur Erinnerung

$$\Delta_e^{ei} = -\frac{e^2}{\varepsilon_0} \left(\frac{Z_{\text{ion}}}{4\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{n_e}{3} \right)^{\frac{1}{3}} , \quad (5.29)$$

$$\Delta_e^{\text{DH}} = -\frac{e^2}{2} \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 k_B T}} , \quad (5.30)$$

$$\Delta_e^{\text{MW}} = \Delta_e^{\text{DH}} + \frac{\sqrt{2\pi^2} n_e \lambda_e e^4}{8(k_B T)^2} - \frac{n_e \lambda_e^3}{8\sqrt{2}} + \frac{n_e \lambda_e^2 e^2}{4k_B T} . \quad (5.31)$$

Abbildung 5.3 zeigt die einzelnen Beiträge in Relation zur Plasmatemperatur. Die blauen Kurven bilden die Absenkung des Kontinuums durch die e-i-Beiträge für zwölf verschiedene Ionisationsstufen ab. Die violetten Kurven zeigen die Debye-Hückel- und die roten die Montroll-Ward-Näherung. Darüber hinaus ist in Orange noch einmal das Verhältnis von Fermienergie und thermischer Energie gegeben. Für $n_e(k_B T)$ sei wieder auf Kap. 5.3 verwiesen.

Die linke Seite der Abbildung beschreibt die Situation für Chlor im Polymerplasma. Der Grundzustand der Cl-Ionen ist neutral, daher betrachten wir die Ionisationsstufen ab $Z_{\text{ion}} = 0$. Die Verschiebung des Kontinuums Δ_e^{ei} ist negativ, stark von den einzelnen Ionisationsstufen abhängig und beträgt im relevanten Bereich in etwa das Ein- bis Zweifache der thermischen Energie.

Der Beitrag der Elektron-Elektron-Terme ist geringer. Jenseits der Fermienergie sind sowohl Δ_e^{DH} als auch Δ_e^{MW} um einiges kleiner als $k_B T$. Die Abbildung zeigt deutlich, dass sich die e-e-Korrekturen nur für $k_B T \leq 40$ eV unterscheiden. Die Debye-Hückel-Verschiebung strebt für kleine Temperaturen gegen $-\infty$ und entspricht bei $\theta = 1$ den Δ_e^{ei} -Werten für das einfach geladene Ion. Die Korrekturen der Montroll-Ward-Näherung ändern diesen Verlauf für kleine Temperaturen ins Positive. Dabei darf man aber nicht

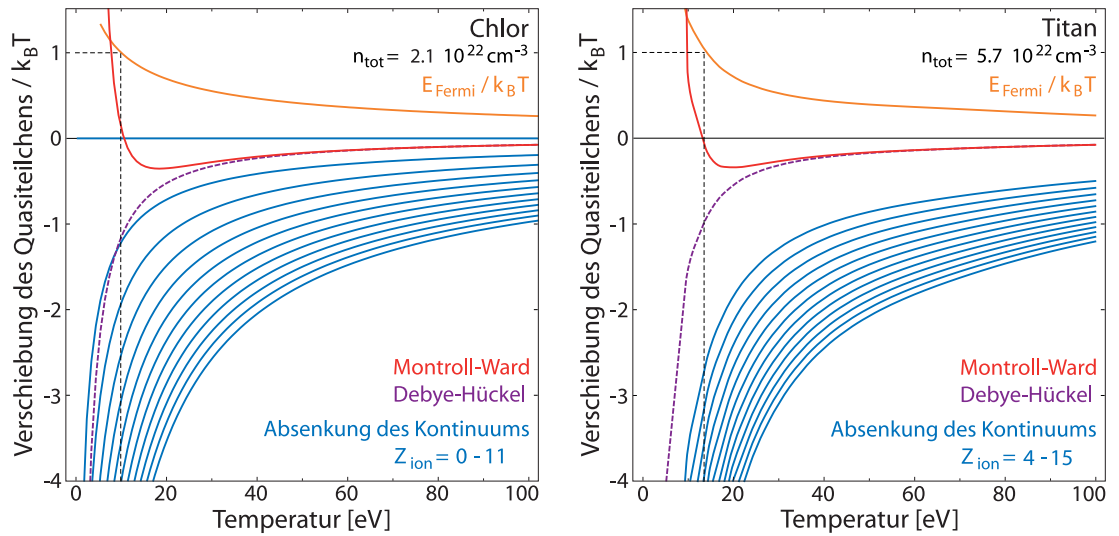


Abb. 5.3: Vergleich der Quasiteilchenverschiebungen verschiedener Ansätze in Einheiten der Plasmatemperatur. In Orange ist der Entartungsparameter aufgetragen. Die wesentlichen Energieverschiebungen sind durch die e-i-Beiträge gegeben (5.29), Elektron-Elektron-Terme ((5.30) bzw. (5.31)) stellen nur kleine Korrekturen dar. (Zugehörige Dichte-Temperatur-Relationen siehe Kap. 5.3).

vergessen, dass die benutzte Nichtentartungsnäherung für diese tiefen Temperaturen nicht mehr ohne weiteres gültig ist (siehe Abschnitt zur Entartung). Interessant ist der Vorzeichenwechsel von Δ_e^{MW} bei $\theta = 1$. Die zusätzlichen Terme in Δ_e^{MW} sorgen an diese Stelle dafür, dass $\mu_e(k_B T = E_{\text{Fermi}}) = 0$ für das reine Elektronengas annähernd erfüllt bleibt.

Analoges gilt für die rechte Seite von Abb. 5.3. Dort ist die Situation im Titanplasma dargestellt. Der wesentliche Unterschied liegt in den betrachteten Ionisationsstufen. Da der Titangrundzustand im Metall das Ar-artige Ion in einem See von freien Leitungselektronen ist (siehe Kap. 2.2), beginnt die Betrachtung der Ionisationsstufen hier erst bei $Z_{\text{ion}} = 4$. Entsprechend größer ist die Absenkung des Kontinuums durch Δ_e^{ei} . Damit überragen die Elektron-Ion-Beiträge die Elektron-Elektron-Terme deutlich.

Allgemein lässt sich also feststellen, dass für die Plasmen mittelschwerer Elemente die Elektron-Ion-Wechselwirkungen das chemische Potential der freien Elektronen maßgeblich beeinflussen. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen gehen hier nur als kleinere Korrekturterme mit ein.

Damit haben wir einen prinzipiellen Unterschied zu Plasmen leichter Elemente, wie Wasserstoff und Helium. Diese weisen nur wenige Ionisationsstufen sowie kleine Dichten (im Vergleich zu Festkörpern) auf und zeigen daher Verschiebungen des Kontinuums durch Elektron-Ion-Wechselwirkungen, die in der selben Größenordnung liegen wie die Elektron-Elektron-Terme. Nehmen wir zum Vergleich ein typisches Wasserstoffplasma, wie es in [39] behandelt wird. Bei $n_e = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und $k_B T = 5 \text{ eV}$ (d.h. $\theta = 0.07$) ergeben sich $\Delta_e^{\text{ei}} = -85 \text{ meV}$ und $\Delta_e^{\text{DH}} = -50 \text{ meV}$.

Wir haben zudem gesehen, dass im relevanten Parameterbereich nur negative Quasiteilchenverschiebungen auftreten. Da das chemische Potential für $k_B T > E_{\text{Fermi}}$ ebenfalls negativ ist, gilt $\exp\left[\frac{\mu_e^{\text{id}} + \Delta_e}{k_B T}\right] < \exp\left[\frac{\mu_e^{\text{id}}}{k_B T}\right]$ und die Nichtentartungsbedingung bleibt erhalten.

Die Kombination von Kontinuumsabsenkung Δ_e^{ei} (5.29) und Montroll-Ward-Verschiebung Δ_e^{MW} (5.31) liefert insgesamt als elektronische Zustandssumme für die Auswertung der Sahagleichungen (5.7)

$$\sigma_e^{\text{in}}(m) = 2^m \exp\left[-\frac{\Delta_e^{\text{MW}}}{k_B T}\right]^m \exp\left[\frac{e^2}{(4\pi)^{\frac{2}{3}} \varepsilon_0} \frac{(n_e/3)^{\frac{1}{3}}}{k_B T} \sum_{x=1}^m (m_0 + x)^{\frac{2}{3}}\right]. \quad (5.32)$$

5.2.2 Planck-Larkin-Renormierung der ionischen Zustandssumme

Wir betrachten jetzt die Berechnung der internen Zustandssummen der Ionen. Typischerweise sind diese durch die Summe aller möglichen Bindungszustände mit Energieeigenwerten E_i gegeben,

$$\sigma_c^{\text{in}} = \sigma_c^{\text{in, gebunden}} = \sum_i \exp\left[-\frac{E_i}{k_B T}\right]. \quad (5.33)$$

Betrachtet man ein wasserstoffartiges System wie in [39], also ein Elektron in einem Coulombpotential bei moderaten Temperaturen, dann ist die IZS die Summe möglicher Bindungszustände geordnet nach den Quantenzahlen n und $l \leq n-1$, also die sogenannte atomare Zustandssumme,

$$\sigma^{\text{in, gebunden}} = \sum_{nl} (2l+1) \exp\left[-\frac{E_{nl}}{k_B T}\right]. \quad (5.34)$$

In einer Plasmaumgebung sind die Bindungsenergien E_{nl} Funktionen der Ladungsträgerdichten. Auf Grund der Abschirmung verringert sich die Bindungsenergie eines Elektrons im Zustand nl und kann sogar völlig verschwinden (Motteffekt, Druckionisation (siehe Kap. 4.2)). Der Zustand nl ist dann nicht mehr länger Teil der oben angegebenen Summe. Damit ist die IZS an der Mottdichte unstetig. Bei kleineren Dichten trägt der Zustand zur Summe bei (selbst für nur noch schwach gebundene Zustände gilt $\exp[-E_{nl}/k_B T] \approx 1$) und dann fällt dieser Beitrag schlagartig auf Null, sobald der Zustand im Kontinuum aufgeht.

Das Auftreten dieser Unstetigkeit folgt allein aus der Tatsache, dass wir für die IZS nur gebundene Zustände berücksichtigt haben. Nun sind Coulomb-wechselwirkende Teilchen aber nicht zwangsläufig gebunden. Betrachtet man ein Elektron-Ion-Paar, gibt es nicht nur diskrete Bindungszustände, sondern auch kontinuierliche Streuzustände. Gemäß der Beth-Uhlenbeck-Darstellung des zweiten Virialkoeffizienten [39], ist die vollständige interne Zustandssumme durch

$$\begin{aligned} \sigma^{\text{in}} = & \sum_{nl} (2l+1) \exp \left[-\frac{E_{nl}}{k_B T} \right] \\ & + \int dE_p \exp \left[-\frac{E_p}{k_B T} \right] \sum_l (2l+1) \frac{1}{\pi} \frac{d\delta_l(E_p)}{dE_p} \end{aligned} \quad (5.35)$$

gegeben. Dabei sind die Streuphasen $\delta_l(E_p)$ Funktionen der kontinuierlichen Energie $E_p = \frac{p^2}{2m}$ des freien Elektrons [39, 74, 75]. Gleichung (5.35) weist keine Unstetigkeiten auf, wenn diskrete Energieniveaus verschwinden ($E_{nl} \rightarrow 0$). Der Übergang zwischen Bindungs- und Streuzuständen ist stetig.

Bindungs- und Streuanteile lassen sich auch anders aufteilen. Durch mehrfache partielle Integration des Streubeitrags in Gl. (5.35) lässt sich mit Hilfe von Levison-Theoremen zeigen, dass die ersten beiden Terme in der Entwicklung des Bindungsbeitrags,

$$\exp \left[-\frac{E_{nl}}{k_B T} \right] = 1 - \frac{E_{nl}}{k_B T} \pm \dots, \quad (5.36)$$

durch Beiträge der Streuzustände kompensiert werden. Dies wird ausgenutzt um Bindungs- wie Kontinuumszustände neu zu definieren,

$$\begin{aligned} \sigma^{\text{in}} = & \sum_{nl} (2l+1) \left(\exp \left[-\frac{E_{nl}}{k_B T} \right] - 1 + \frac{E_{nl}}{k_B T} \right) \\ & + \sum_l \frac{(2l+1)}{(k_B T)^2} \int dE_p \exp \left[-\frac{E_p}{k_B T} \right] \int_{E_p} dE'_p \frac{\delta_l(E'_p)}{\pi}. \end{aligned} \quad (5.37)$$

Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode ist anhand des zweiten Virialkoeffizienten in [39] gezeigt.

In unseren Sahagleichungen (5.7), beschränken wir uns auf die Anteile der Bindungszustände aus Gl. (5.37) und finden

$$\sigma^{\text{in, PL}} = \sum_{nl} (2l+1) \left(\exp \left[-\frac{E_{nl}}{k_B T} \right] - 1 + \frac{E_{nl}}{k_B T} \right) \quad (5.38)$$

als IZS eines wasserstoffartigen Systems.

Dieser Ansatz für die Summe der Bindungszustände wurde zum ersten Mal 1959 von Planck, Brillouin, Vedenov und Larkin vorgeschlagen [76] und ist als Planck-Larkin-Zustandssumme (PLZS) bekannt. Weitere bedeutende Eigenschaften der PLZS sind, neben der Kontinuität an der Mott-dichte, die gute Näherung der vollständigen Zustandssumme bei ausreichend niedrigen Temperaturen und Dichten und die Konvergenz der Summe auch ohne Plasmaumgebung, d.h. für $n_e \rightarrow 0$ (wobei die reine Coulombsumme in Gl. (5.33) ohne Konvergenz erzeugende Faktoren divergiert)[39].

Planck-Larkin-Zustandssumme von M-Schalen-Ionen

Wir erweitern diesen Ansatz jetzt auf Mehrkomponentensysteme, insbesondere auf Plasmen, die aus freien Elektronen und mehrfach geladenen M-Schalen-Ionen bestehen. Wenn

wir zurück blicken auf Gl. (5.33), sind die Eigenwerte E_i nun durch die totale Energie des betrachteten Ions gegeben. Im chemischen Bild liegen damit alle möglichen Bindungszustände zwischen der Grundzustandsenergie des betrachteten Ions A^m und der Energie des Grundzustandes der nächst höheren Ionisationsstufe A^{m+1} ,

$$E_0^{(m)} \leq E_i^{(m)} < E_0^{(m+1)} . \quad (5.39)$$

Wieder zeigt die IZS (5.33) Unstetigkeiten, wenn Zustände auf Grund der Absenkung des Kontinuums nicht mehr besetzt werden können, denn der Beitrag $\exp[-E_i^{(m)}/k_B T]$ verschwindet bei Druckionisation nicht einfach, sondern strebt gegen $\exp[-E_0^{(m+1)}/k_B T]$.

Mit Blick auf den Planck-Larkin-Ansatz (5.38) nehmen wir an, dass die verschiedenen internen Zustände des Ions im Wesentlichen durch die möglichen Anregungszustände des Valenzelektrons bestimmt sind (dieses ist am schwächsten gebunden und wird bei der Ionisation entfernt). Im Grunde sind auch Konfigurationen mit Anregung eines tiefer liegenden Elektrons oder mit mehreren angeregten Elektronen denkbar. Da die Wahrscheinlichkeit zur thermischen Anregung solcher Zustände aber mit wachsender Bindungsenergie abnimmt, spielen sie hier eine untergeordnete Rolle. Somit können wir die totale Energie zerlegen,

$$E_i^{(m)} = E_0^{(m+1)} + \Delta E_i^{(m)} , \quad (5.40)$$

$$\sum_i \exp\left[-\frac{E_i^{(m)}}{k_B T}\right] = \exp\left[-\frac{E_0^{(m+1)}}{k_B T}\right] \sum_i \exp\left[-\frac{\Delta E_i^{(m)}}{k_B T}\right] . \quad (5.41)$$

Die Summe $\sum_i \exp[-\Delta E_i^{(m)}/k_B T]$ kann als IZS des Valenzelektrons angesehen werden und repräsentiert damit analog zu oben das wasserstoffartige Elektron-Ion-System. Die restlichen Teile der totalen Energie werden durch den Grundzustand der nächsten Ionisationsstufe $E_0^{(m+1)}$ genähert.

Ersetzt man nun die IZS des Valenzelektrons durch die PLZS (5.38), ergibt sich für die IZS des Ions

$$\begin{aligned} \sigma_{(m)}^{\text{in}} &= \sigma_{(m)}^{\text{in, PL}} \\ &= \exp\left[-\frac{E_0^{(m+1)}}{k_B T}\right] \sum_i \left(\exp\left[-\frac{\Delta E_i^{(m)}}{k_B T}\right] - 1 + \frac{\Delta E_i^{(m)}}{k_B T} \right) . \end{aligned} \quad (5.42)$$

Dabei ist die Entartung der Zustände noch in der Summe über i enthalten. Nun zeigt die ionische IZS keine Unstetigkeiten mehr. Nahe der Mott-dichte ($\Delta E_i^{(m)} \rightarrow 0$) strebt der Beitrag von $E_i^{(m)}$ in der Zustandssumme stetig gegen Null.

Setzt man diesen Ausdruck für die ionische IZS in die gekoppelten Saha-Gleichungen (5.7) ein und ersetzt die Bindungsenergien $\Delta E_i^{(m)}$ durch die entsprechenden konfigurations- und plasmaabhängigen Ionisationsenergien aus Kap. 4.2, ist eine konsistente Berechnung der Zusammensetzung der betrachteten warmen, dichten Plasmen möglich.

Anmerkung: Würden wir hier annehmen, dass alle Anregungszustände bereits im Kontinuum liegen, würde die IZS nur noch den Grundzustand der entsprechenden Ionisationsstufe enthalten,

$$\sigma_{(m)}^{\text{in}} = g_{(m)} \exp \left[-\frac{E_0^{(m+1)}}{k_B T} \right] \left(\exp \left[\frac{E_{\text{ion}}^{(m)}}{k_B T} \right] - 1 - \frac{E_{\text{ion}}^{(m)}}{k_B T} \right), \quad (5.43)$$

dabei ist die Entartung durch das statistische Gewicht $g_{(m)}$ gegeben und die Bindungsenergie des Valenzelektrons wurde durch die Ionisationsenergie, $E_0^{(m+1)} - E_0^{(m)} = E_{\text{ion}}^{(m)}$, ersetzt. Setzt man dies in die Sahagleichung (5.6) ein und vernachlässigt kleine Korrekturen aus der Planck-Larkin-Renormierung sowie Wechselwirkungsbeiträge in der Zustandssumme der Elektronen, erhält man erwartungsgemäß die weit verbreitete (nicht entartete, nicht wechselwirkende) Textbuchvariante der Sahagleichung (z.B. [27]),

$$\frac{n_{(m+1)} n_e}{n_{(m)}} = \frac{2}{\lambda_e^3} \frac{g_{(m+1)}}{g_{(m)}} \exp \left[-\frac{E_{\text{ion}}^{(m)}}{k_B T} \right]. \quad (5.44)$$

5.3 Zusammensetzung der untersuchten Systeme

Die letzten beiden Abschnitte haben gezeigt, wie man die Plasmazusammensetzung im lokalen thermischen Gleichgewicht berechnen kann. In Kap. 6.2 werden Experimente vorgestellt, in denen Laserbestrahlung dünner Folien warme, dichte Plasmen erzeugt. Die Betrachtungen beziehen sich auf zwei unterschiedliche Probenotypen, zum einen auf metallisches Titan zum anderen auf chlorhaltige Polymerfolien. Für diese beiden Fälle wurde die Zusammensetzung nach obigem Schema berechnet.

Dabei ist nicht nur das Vorkommen der einzelnen Ionenspezies interessant, insbesondere die Kopplung von Plasmatemperatur und Dichte der freien Elektronen über Gl. (5.9) ist von Bedeutung. Die untersuchten Systeme folgen vorgegebenen Trajektorien $n_e(k_B T)$ in der Dichte-Temperatur-Ebene. Damit reduziert sich die Zahl der freien Parameter zur Charakterisierung der Systeme auf zwei, die Plasmatemperatur und die totale Dichte der Probe.

5.3.1 Titanplasma

Wir betrachten zunächst die metallischen Proben. Zur Berechnung der Plasmazusammensetzung werden (5.32) und (5.42) in die Massenwirkungsgesetze (5.7) eingesetzt. Die über Gl. (5.8) und Gl. (5.9) gekoppelten Sahagleichungen werden mittels Iterationschleife selbstkonsistent gelöst. Die Iteration bricht ab, sobald sich die Dichte der freien Elektronen um weniger als 10^{11} cm^{-3} ändert.

Die Ergebnisse sind in Abb. 5.4 dargestellt. Auf der linken Seite ist die Dichte der freien Elektronen, auf der rechten Seite sind die Häufigkeiten der einzelnen Ionensorten über der Plasmatemperatur aufgetragen. Die Probendichte wird dabei konstant auf der normalen

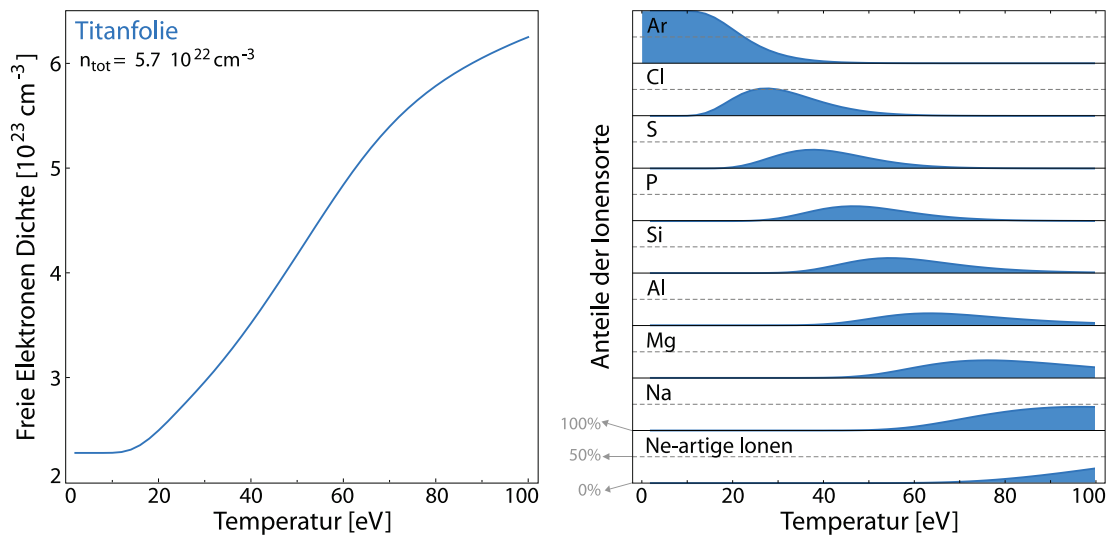


Abb. 5.4: Zusammensetzung des Titanplasmas in Abhängigkeit von der Plasmatemperatur. (links) Verlauf der Dichte freier Elektronen. (rechts) Anteile der Ionenspezies von Ar-artigen (Ti^{4+}) bis Ne-artigen (Ti^{12+}) Ionen.

Festkörperdichte von Titan gehalten, $n_{\text{total}} = 5.7 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ bzw. als Massendichte 4.507 g cm^{-3} .

Man sieht, dass für tiefe Temperaturen auch n_e mit $2.28 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ konstant ist. Dies ist der Hintergrund der Leitungselektronen im Metall, die Ionen liegen alle in argonartigen Konfigurationen vor. Mit Einsetzen der thermischen Ionisation ab etwa 15 eV steigt die Elektronendichte stark an. Nach und nach werden alle Ionisationsstufen der M-Schale durchlaufen. Erst ab etwa 70 eV wird der Anstieg der Elektronendichte flacher. Ein Großteil der Population liegt dann in natrium- und neonartigen Zuständen vor, da die thermische Energie noch nicht ausreicht um die L-Schale aufzubrechen, höhere Ionisationsstufen zu besetzen und damit weitere Elektronen frei zusetzen.

Anmerkung: In Kap. 5.2.1 wurde gezeigt, dass die beschriebenen Zusammensetzungsrechnungen nur für Temperaturen über der Fermienergie anwendbar sind. Dennoch stellen wir auch Ergebnisse für tiefe Temperaturen dar. Dies ist hier ohne Weiteres möglich, da sich das System zunächst nicht ändert und den Sachverhalt im kalten Metall widerspiegelt. Wir finden thermische Ionisation erst bei Temperaturen jenseits von E_{Fermi} , in einem Bereich, in dem die getroffenen Annahmen gültig sind.

Der gezeigte Verlauf von $n_e(k_B T)$ wurde auch für den Vergleich der Quasiteilchenverschiebungen in Kap. 5.2.1 benutzt.

Relevanz der Anregungszustände

In Kap. 5.2.2 haben wir ionische Zustandssummen eingeführt, die neben dem Grundzustand von vorn herein auch Anregungszustände beinhalten. Da stellt sich die Frage, welchen Anteil haben diese Anregungszustände an der Population der Ionisationsstufen?

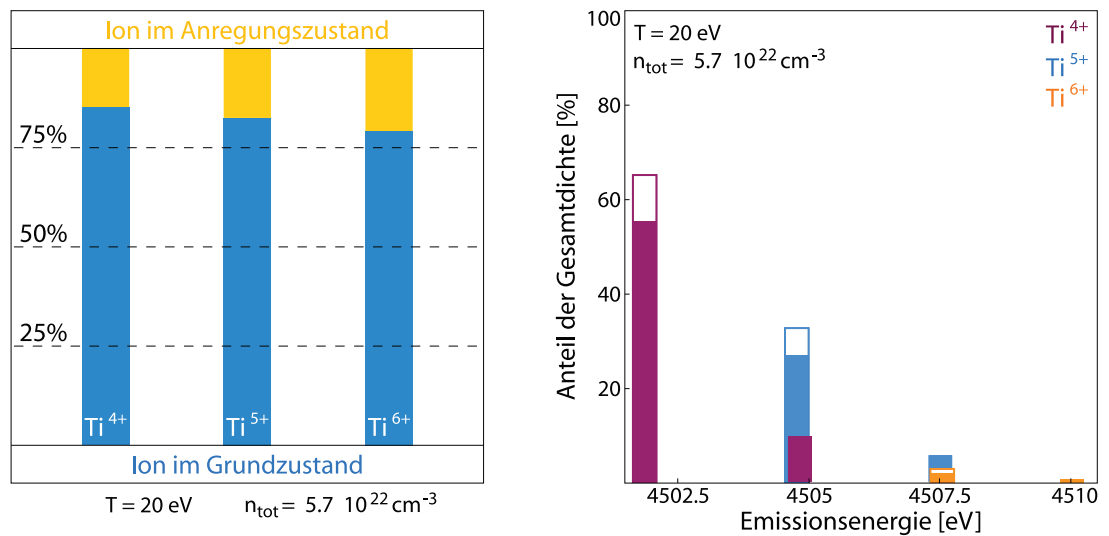


Abb. 5.5: (links) Anteilige Besetzung von Grund- und Anregungszuständen einzelner Ionisationsstufen im Titanplasma. Etwa 20% der Ionen sind bei einer Plasmatemperatur von 20 eV angeregt. (rechts) Anteil der Ionensorte an der Gesamtdichte, aufgetragen über der Emissionsenergie der zugehörigen freien Strahler. Hohle Balken entsprechen der Verteilung, wenn nur Grundzustände besetzt wären. Volle Balken zeigen die Verteilung mit Berücksichtigung der Anregungszustände.

Dazu betrachten wir unser festkörperdichtes Titanplasma bei einer Temperatur von 20 eV. Unter diesen Bedingungen erhalten wir 65 % argonartige Ti^{4+} -, 32.6 % chlorartige Ti^{5+} - und 2.4 % schwefelartige Ti^{6+} -Ionen. Abbildung 5.5 zeigt links die Aufteilung in angeregte Ionen und Ionen im Grundzustand für die drei auftretenden Ionensorten. Man sieht, dass auf jeder Stufe etwa 20% der Teilchen angeregt sind. Damit stellen diese einen nicht zu vernachlässigen Teil der Gesamtdichte.

Daraus folgende Auswirkungen auf die Emissionsspektren sind auf der rechten Seite von Abb. 5.5 veranschaulicht. Dargestellt ist der Anteil einer Ionensorte an der Gesamtdichte über den Emissionsenergien der freien Strahler. Die Balken sind auf die ungestörte Linie zentriert und relativ breit gewählt, da wir an dieser Stelle die Linienverschiebung durch das umgebende Medium vernachlässigen. Wir nehmen an, dass die Intensitätsverteilung der Emissionsspektren direkt mit der Häufigkeit der Ionen skaliert. Dann repräsentieren die hohlen Balken ein Linienspektrum, das entstehen würde, wenn alle Ionen nur in ihren Grundzuständen vorkämen. Die vollen Balken dagegen zeigen ein Spektrum, das auch die Besetzung der Anregungszustände berücksichtigt.

Man sieht deutlich, dass die Emissionsenergien der angeregten Ionen fast identisch sind mit den Emissionsenergien der nächsten Ionisationsstufe. Daraus folgen zwei Dinge: Erstens weisen Spektren, die Anregungszustände berücksichtigen, offensichtlich eine größere spektrale Breite auf. Zweitens führen Temperaturabschätzungen mit Spektren ohne Anregungen auf zu hohe Werte, da zum Erreichen einer bestimmten Intensität allein aus ionisierten Grundzuständen eine höhere thermische Energie nötig ist. Für eine zufriedenstellende Bestimmung der Plasmaparameter sind angeregte Emitter also unerlässlich.

lich. Ein Vergleich von Temperaturabschätzungen im lasererzeugten Titanplasma mit und ohne Berücksichtigung von Anregungszuständen ist in [77] gezeigt. Andere WDM-Experimente, z.B. [78] zur Untersuchung von Röntgenstrahlung aus Aluminiumplasmen, die durch Schwerionenstrahlung erzeugt wurden, bestätigen den hohen Einfluss der Anregungszustände.

5.3.2 Chlorionen im Polymerplasma

Schauen wir nun auf das Polymerplasma. Es entsteht durch intensive Laserbestrahlung einer $[\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]_n$ -Folie. Im Gegensatz zum Titanplasma, in dem wir eine Mischung aus verschiedenen Ionisationsstufen eines Elements betrachteten, treten nun neben den freien Elektronen auch Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Chlorionen in diversen Zuständen auf. Für die diagnostischen Röntgenspektren sind allerdings nur die verschiedenen Formen von Chlor, deren Emissionen in Kap. 6 zur Bestimmung von Plasmametern benutzt werden, relevant.

Anstatt die gekoppelten Massenwirkungsgesetze aus Kap. 5.1 auf mehrere Elemente zu erweitern, verwenden wir an dieser Stelle Ergebnisse für $n_e(k_B T)$ aus COMPTRA 04 [72]. Dieser Code wurde speziell entwickelt, um Mischungen verschiedener Elemente betrachten zu können. Wie eingangs gezeigt, basieren seine Zusammensetzungsrechnungen ebenfalls auf Sahagleichungen, unterscheiden sich aber durch den Umgang mit den Zustandssummen von unseren bisherigen Betrachtungen.

Eine kubische Anpassung an von COMPTRA04 gelieferte Daten gibt $k_B T$ in eV,

$$k_B T(n_e) = 5.47 \cdot 10^{-71} n_e^3 + 1.60 \cdot 10^{-46} n_e^2 + 4.23 \cdot 10^{-23} n_e + 0.328. \quad (5.45)$$

Die aus der Umkehrfunktion resultierende Dichte-Temperatur-Relation $n_e(k_B T)$ wurde bereits in meiner Diplomarbeit [48] zur Charakterisierung von Saranplasmen benutzt. Mit dieser vorgegebenen Trajektorie in der n-T-Ebene, kann man wieder in die Zusammensetzungsrechnung von Kap. 5.1 gehen, um die gesuchten Zustände der Chlorionen zu bestimmen. Die Gleichungen (5.7) sind nun nur noch über die totale Dichte in Gl. (5.8) miteinander verbunden. Durch die gegebene Elektronendichte entfällt die Iterationsprozedur.

Die Ergebnisse dieses Verfahrens sind in Abb. 5.6 als Funktion der Plasmatemperatur dargestellt. Die Teilchendichte (alle Spezies) entspricht der $[\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]_n$ -Dichte unter Normbedingungen, d.h. $6.3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ bzw. als Massendichte 1.70 g cm^{-3} [79]. Die drei Elemente kommen zu gleichen Anteilen vor. Damit ergibt sich für die Chlordichte $n_{\text{total}}^{(\text{chlor})} = 2.112 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

Der linke Teil der Abbildung zeigt $n_e(k_B T)$. Für $T \rightarrow 0$ ist auch die Elektronendichte gleich Null. Das Polymer ist ursprünglich ein Isolator ohne freie Elektronen. Für endliche Temperaturen steigt n_e dann aber schnell an, da Kohlen- und Wasserstoff leicht ionisiert werden. Ab 6 eV setzt zudem die Ionisation der Chloratome ein.

Dies offenbart ein Blick auf die rechte Seite von Abb. 5.6. Dort sind die Vorkommen der einzelnen Cl-Ionensorten, beginnend bei atomarem Chlor bis hin zum sauerstoffartigen

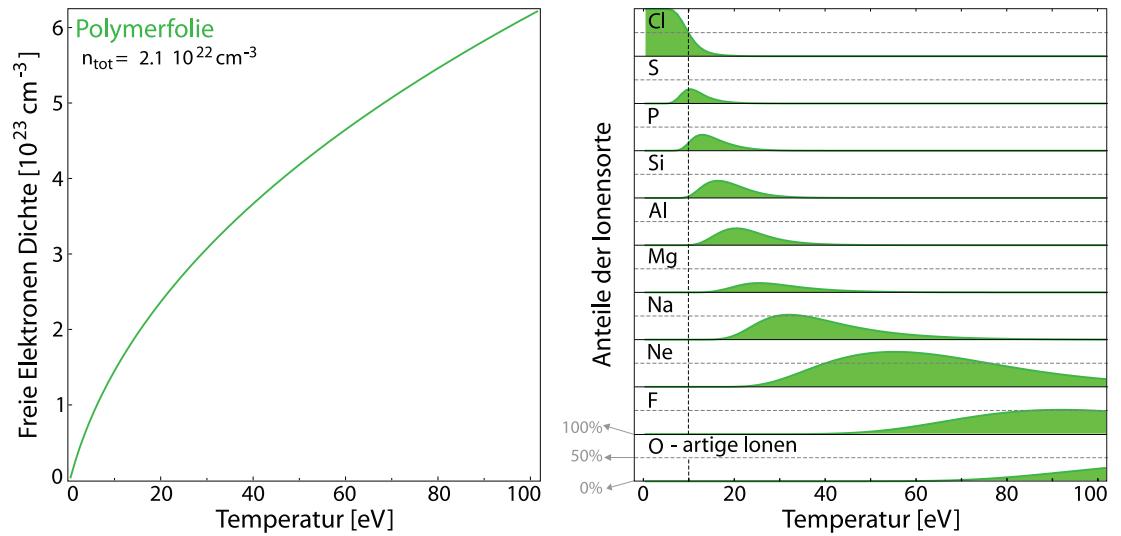


Abb. 5.6: Zusammensetzung des Polymerplasmas in Abhängigkeit von der Plasmatemperatur. (links) Verlauf der Dichte freier Elektronen aus COMPTRA04 [72]. (rechts) Anteile der Ionenspezies am Chlorgesamtaufkommen von neutralen Atomen bis zu sauerstoffartigen Cl^{9+} -Ionen. Die senkrechte, gestrichelte Linie markiert $\theta = 1$.

Ion, über der Plasmatemperatur dargestellt.

Analog zum Titanplasma werden nach und nach die M-Schalen-Ionisationsstufen durchlaufen. Auch hier sehen wir eine verstärkte Besetzung der natrium- und neonartigen Zustände, bevor ab etwa 60 eV die L-Schale aufgebrochen wird.

Offensichtlich verläuft die Abfolge der M-Schalen-Ionisation deutlich schneller als die der L-Schale. Dies wird klar, wenn man an die Verläufe der Ionisationsenergien zurück denkt (Abb. 4.1 S. 37). Für die L-Schale sind nicht nur die Ionisationsenergien deutlich höher, auch der Anstieg mit steigender Ionenladung übertrifft den der M-Schale um mehr als das Doppelte. Dadurch wird die Besetzung der nächsten Ionisationsstufen verzögert.

Der Formalismus zur Bestimmung der Häufigkeit einer Ionensorte basiert u.a. auf der Annahme eines nicht entarteten Systems. In Kap. 5.2 wurde gezeigt, dass diese Annahme für Temperaturen jenseits der Fermienergie erfüllt ist. In unserem Polymersystem liegt diese Grenze bei $E_{\text{Fermi}} = 9.92 \text{ eV}$ (gestrichelte Linie in Abb. 5.6 (rechts)). Für kleinere Temperaturen wäre die Entartung zu berücksichtigen, d.h. das chemische Potential müsste tatsächlich aus dem entsprechenden Fermi-Integral bestimmt und die positive Quasiteilchenverschiebung Δ^{MW} korrigiert werden. Dies ist zudem der Bereich, in dem vorwiegend atomare Cl-Zustände auftreten, in denen Polarisierungseffekte eine Rolle spielen könnten. Daher sind die Ergebnisse für $k_B T < E_{\text{Fermi}}$ nicht als vertrauenswürdig zu betrachten.

K 6

Anwendung der theoretischen Spektren

Bis hierhin wurde gezeigt, wie die ungestörten Emissionsenergien charakteristischer Linienstrahlung bestimmt und wie diese Energien in einem Plasma verschoben werden. Außerdem haben wir gesehen, wie man die Häufigkeit der verschiedenen Ionen in warmer, dichter Materie berechnet. Um diese Ergebnisse aber mit experimentellen Befunden vergleichen zu können, bedarf es eines weiteren Schritts. In Experimenten werden Intensitätsverteilungen der Energie gemessen. Dies sind selten einzelne Ausschläge an der exakten Emissionsenergie einer Linie. Vielmehr misst man auf Grund verschiedener Verbreiterungsmechanismen nahe der Linienenergie anwachsende und abfallende Intensitäten über einem ausgedehnten Energiebereich. Um mit diesen gemessenen Spektren vergleichen zu können, müssen wir aus den bisherigen Resultaten Linienprofile, d.h. Intensitätsverteilungen, konstruieren.

Im folgenden Abschnitt wird erläutert, wie Linienprofile aufgebaut und auf Messungen angewandt werden. Der zweite Abschnitt dieses Kapitels zeigt aktuelle Experimente an Chlor und Titan K-Linien. Es wird dargelegt, welche Erkenntnisse man aus dem Vergleich theoretischer und experimenteller Spektren gewinnen kann.

6.1 Konstruktion synthetischer Linienprofile

Zum Aufbau synthetischer Spektren wird zunächst jeder einzelnen Emissionslinie ein Lorentzprofil zugeordnet [4],

$$I(E) = \frac{I_{\max} (\gamma/2)^2}{(E - E_0)^2 + (\gamma/2)^2} . \quad (6.1)$$

Im Zentrum des Lorentzprofils liegt die Emissionsenergie E_0 , die gegebenen Falls plasmaabhängig verschoben ist. Die Höhe des Profils I_{\max} ist durch das Vorkommen des entsprechenden Emitters im Ionenmix gegeben. Zur Bestimmung von I_{\max} benutzen wir

die frequenzgemittelten Intensitäten des betrachteten Übergangs und eines gewählten Referenzübergangs. Für die spektral gemittelte Leistung eines Übergangs gilt [4]

$$\langle P(E) \rangle = F_0 \langle I(E) \rangle = N E_0 \frac{2e^2 E_0^3}{3\varepsilon_0 c^3 \hbar^4} \left| \frac{1}{\Omega_0} \int d^3r \varphi_{\text{in}}^* \vec{r} \varphi_{\text{fin}} \right|^2 = N E_0 A. \quad (6.2)$$

Dabei ist N die Anzahl der Emitter und F_0 ist die Einheitsfläche. Die beiden in A zusammen gefassten Faktoren stellen den Einsteinkoeffizienten der spontanen Emission thermischer Strahler dar [4]. Wir setzten die mittleren Intensitäten für den betrachteten und den Referenzübergang zueinander ins Verhältnis. Die beiden können sich in der elektronischen Gesamtkonfiguration der Strahler unterscheiden, weisen aber den gleichen Elektronenübergang z.B. $2p \rightarrow 1s$ auf. Da wir annehmen, dass sich die Wellenfunktionen bei Ionisation und Anregung nicht deutlich verändern, kürzen sich die Einsteinkoeffizienten bis auf die Energieterme weg,

$$\frac{I_{\text{max}}}{I_{\text{ref}}} = \frac{N}{N_{\text{ref}}} \frac{E_0}{E_0^{\text{ref}}} \frac{A}{A_{\text{ref}}} \approx \frac{n}{n_{\text{ref}}} \left(\frac{E_0}{E_0^{\text{ref}}} \right)^4. \quad (6.3)$$

Der Quotient der absoluten Teilchenzahlen N/N_{ref} wird durch den Quotienten der entsprechenden Teilchendichten n/n_{ref} ersetzt. Setzen wir $I_{\text{ref}} = 1$ können wir die maximale Intensität des Lorentzprofils I_{max} relativ zum Referenzübergang berechnen. Als offener Parameter bleibt noch die Breite des Lorentzprofils γ .

Es gibt eine Reihe von Mechanismen, die eine deltaförmige Linie spektral verbreitern können. Grundlegend ist die natürliche Linienbreite, die durch die endlichen Lebensdauern der an der Emission beteiligten Zustände bestimmt ist. Bewegungen der Strahler bewirken Dopplerverbreiterungen. In warmen, dichten Plasmen tragen mit wachsenden elektromagnetischen Feldern Stark- und Zeemaneffekt zur Linienbreite bei. Außerdem verursachen die freien Ladungsträger im Plasma nicht nur die bereits besprochene Linienverschiebung sondern auch eine Linienverbreiterung (Druckverbreiterung). Letztendlich trägt auch das begrenzte Auflösungsvermögen der experimentell genutzten Spektrometer zur Verbreiterung bei.

Während die Linienbreite für Emitter mit nur einem Elektron, also wasserstoffartige Strahler oder Valenzstrahler (andere Elektronen werden dem Kern zugeschrieben), gut verstanden ist und sich z.B. im Rahmen des Greenfunktionen-Formalismus beschreiben lässt [17, 40], existiert noch keine systematische Theorie für die Innerschalenübergänge in Emittlern mit mehreren Elektronen. Obwohl wir die Linienverschiebung im Rahmen einer störungstheoretischen Beschreibung bestimmen können, haben wir gegenwärtig keinen störungstheoretischen Zugang zur Linienbreite.

Wir behandeln γ hier als globalen Parameter für alle Lorentzprofile eines Spektrums. Zur Bestimmung von γ greifen wir für die Titanspektren auf die empirisch bekannten Linienbreiten ungeheizter Emitter im Festkörper zurück [2]. Demnach ergeben sich für das K_α -Dublett Breiten von 1.7 eV für den $p_{3/2}$ - und 2.4 eV für den $p_{1/2}$ -Übergang. Die besten Übereinstimmungen theoretischer und experimenteller Spektren ergab sich mit dem größeren der beiden Werte. Wenn nicht anders erwähnt, benutzen wir für Titan $\gamma = 2.4$ eV. Wie bereits in Kap. 3 gezeigt wurde, sind für das hier betrachtete Titanplasma Verbreiterungen auf Grund der Stark- und Dopplereffekte vernachlässigbar. Da

Linie	Ti K_α	Ti K_β	Cl K_α	Cl K_β
ΔE	5.979 eV	3.60 eV	1.594 eV	1.46 eV

Tab. 6.1: Feinstrukturaufspaltung der $p_{1/2}$ - und $p_{3/2}$ -Komponenten der K-Linien [80].

das kalte Metall bereits eine Plasmaumgebung darstellt, enthalten die gemessenen Werte neben der natürlichen Linienbreite zum Teil Mediumeffekte wie die Druckverbreiterung.

Die Breiten der in dieser Arbeit betrachteten Chlorspektren sind im Wesentlichen durch das Auflösungsvermögen der Spektrometer Γ gegeben (siehe unten). Für die einzelnen Lorentzprofile machen wir eine grobe Abschätzung von $\gamma = 1$ eV.

Die Berechnungen mit G03 lassen nur Zustände zu, die den Hund'schen Regeln entsprechen (maximaler Spin, maximaler Drehimpuls [8]). Damit erhalten wir nur Emissionen des $p_{3/2}$ -Übergangs. Um ein vollständiges Spektrum aufzubauen, ergänzen wir die $p_{1/2}$ -Komponenten semiempirisch. Auch sie werden durch ein Lorentzprofil der Breite γ beschrieben. Die zentrale Position bestimmt sich aus der Position der jeweiligen $p_{3/2}$ -Komponente, die um die experimentell bekannte Aufspaltung ΔE verschoben wird (siehe Tab. 6.1, [80]). Die maximale Intensität ergibt sich ebenfalls aus der der $p_{3/2}$ -Komponente gewichtet mit einem Faktor entsprechend der statistischen Gewichte $2J+1$ der Zustände unter Berücksichtigung der äußeren und inneren offenen Schalen.

Die einzelnen Lorentzprofile werden aufaddiert zum Spektrallinienprofil. Um der endlichen Spektrometerauflösung im Experiment Rechnung zu tragen, wird das Spektrallinienprofil noch mit einer gaußförmigen Instrumentenfunktion gefaltet,

$$\tilde{I}(E) = \int_{-\infty}^{\infty} dz I(E+z) \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Gamma^2} \exp\left[-\frac{z^2}{2\Gamma^2}\right]. \quad (6.4)$$

Die Breite der Gaußkurve Γ gibt den Energieabstand an, mit dem zwei Punkte noch getrennt voneinander detektiert werden können. Da die Profile keine absoluten Intensitäten abbilden, werden sie nach der Faltung auf eins normiert.

Abbildung 6.1 zeigt zwei typische Ti K_α -Spektren für unterschiedliche Plasmatemperaturen ($n_e(k_B T)$ siehe Kap. 5.3). Dargestellt sind Linienspektren, bei denen die relative Intensität direkt über der Emissionsenergie aufgetragen wurde, und die aus diesen Daten konstruierten Spektrallinienprofile. Die Breiten der Lorentz- und Gaußkurve betragen $\gamma = 2.4$ eV bzw. $\Gamma = 0.3$ eV. Die sehr kleine Instrumentenverbreiterung hat hier nur wenig Einfluss auf das Linienprofil.

Man sieht deutlich, dass sich die Profile mit wachsender Temperatur drastisch ändern. Die Plasmapolarisations-Verschiebung der Emissionsenergien ist eher gering. Aber die Emitterzusammensetzung im Plasma, die von der Plasmapolarisations-Verschiebung der Ionisationsenergien geprägt ist, variiert stark. Die Satellitenlinien zwischen den beiden Hauptkomponenten sowie am blauen Rand gehen zurück auf die anwachsende Anregung und Ionisation der Strahler. Da sich die Form der Spektrallinienprofile merklich mit den Plasmamparametern ändert, kann man durch Vergleiche von Messungen und Berechnungen auf die im Experiment auftretenden Dichten und Temperaturen schließen.

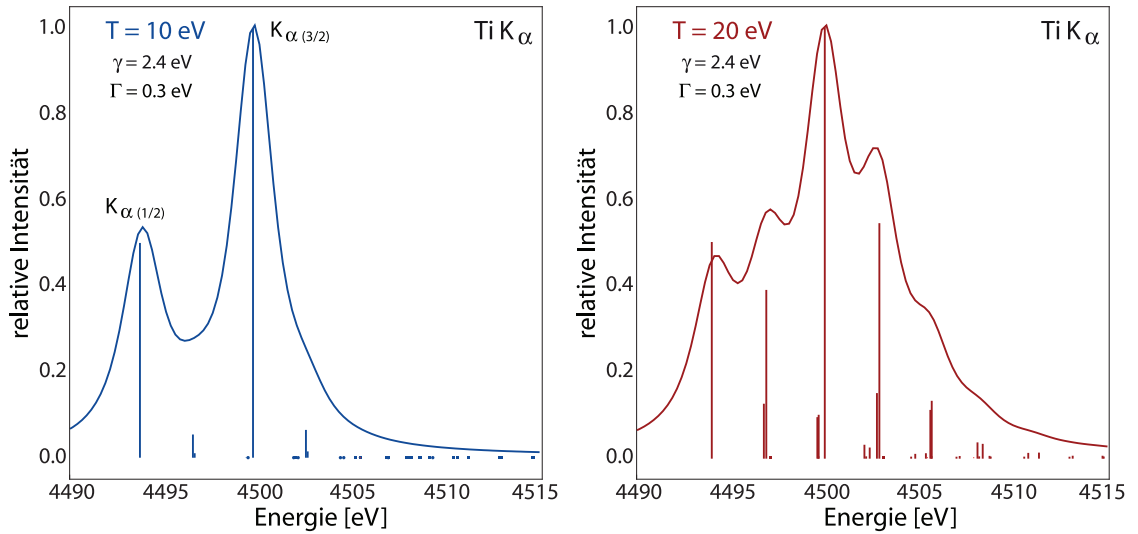


Abb. 6.1: Konstruktion von Linienprofilen aus den verschobenen Emissionsenergien und der relativen Besetzung einzelner Anregungs- und Ionisationszustände.

Vergleich mit experimentellen Spektren

Um theoretische und experimentelle Linienprofile nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ miteinander zu vergleichen, benötigen wir eine geeignete Größe, die die Abweichungen zweier Spektren voneinander in Zahlen fassen kann. Eine Möglichkeit besteht darin, den χ^2 -Wert der beiden Spektren zu bestimmen [81]

$$\chi^2 = \sum_E \frac{(I_{\text{theo}}(E) - I_{\text{exp}}(E))^2}{|I_{\text{exp}}(E)|}. \quad (6.5)$$

Der wesentliche Bestandteil der Testgröße χ^2 sind die quadratischen Abweichungen zwischen den tatsächlich beobachteten und den theoretisch vorhergesagten Intensitäten. Sind die Spektren identisch, ergibt sich $\chi^2 = 0$. Abweichungen machen sich durch ein $\chi^2 > 0$ bemerkbar. Je größer der Wert, desto geringer ist die Übereinstimmung der Spektren. Problematisch ist die Betrachtung, wenn die beiden Spektren unterschiedliche Nulldurchgänge aufweisen, da es zu Unstetigkeiten kommt wenn das Spektrum im Nenner eine Nullstelle allein aufweist. Dies kann man verhindern, indem für den Nenner ein typischer Wert des experimentellen Spektrums gewählt wird.

Eigentlich ist die Energie eine kontinuierliche Größe, statt der Summen in Gl. (6.5) sollten Integrale verwendet werden. Da aber sowohl die Messungen als auch die Berechnungen nur an bestimmten Punkten erfolgen, benutzen wir hier diskrete Energiewerte. Es ist sinnvoll, nur einen bestimmten Bereich um die Hauptbeiträge der Linienprofile herum zu betrachten, da die äußeren Bereiche der gemessenen Spektren vom Rauschen dominiert sind.

Eine weitere Möglichkeit zum Vergleichen von Spektren bietet der empirische Korrelationskoeffizient nach Bravais und Pearson [81], im Folgenden nur Korrelationskoeffizient

genannt,

$$CC = \frac{\sum_E (I_{\text{theo}}(E) - \langle I_{\text{theo}} \rangle)(I_{\text{exp}}(E) - \langle I_{\text{exp}} \rangle)}{\sqrt{(\sum_E I_{\text{theo}}(E) - \langle I_{\text{theo}} \rangle)^2} \sqrt{(\sum_E I_{\text{exp}}(E) - \langle I_{\text{exp}} \rangle)^2}}. \quad (6.6)$$

Auch hier benutzen wir Summen statt Integrale, um dem diskreten Charakter der Messpunkte gerecht zu werden. Wir betrachten wieder ein Energieintervall um das Maximum der Spektren herum. Die Mittelwerte $\langle I_{\text{exp}} \rangle$ und $\langle I_{\text{theo}} \rangle$ sind nur auf diesem Intervall bestimmt.

Der Korrelationskoeffizient richtet sich nicht wie χ^2 nach den absoluten Unterschieden der beiden Datensätze, sondern ist sensitiv auf die Ähnlichkeit des Kurvenverlaufs. Seine Werte liegen zwischen 1 und -1, wobei der Verlauf der Spektren umso ähnlicher ist, je näher der Wert an eins liegt. Für $CC = 1$ herrscht in allen verglichenen Datenpunkten der selbe Anstieg. Ein weiterer Unterschied zu χ^2 besteht darin, dass beide Spektren in die Berechnung gleich einfließen. Gleichung (6.6) ist invariant gegen das Vertauschen von I_{theo} und I_{exp} .

Die hier gezeigten Methoden zur Anpassung theoretischer und experimenteller Spektren sind beide weit verbreitet. Im nächsten Abschnitt werden unter anderem radiale Profile der Plasmaparameter in Titanfolien nach intensiver Laserbestrahlung bestimmt. Da wir uns insbesondere für die Form der Linienprofile interessieren, benutzen wir für die Analysen in Kap. 6.2 den Korrelationskoeffizienten CC zum Vergleich der berechneten und gemessenen Spektren. Das betrachtete Energieintervall beträgt ± 5 eV um das Intensitätsmaximum der experimentellen Spektren. Eine dazu analoge Bestimmung der radialen Profile der Plasmaparameter mittels der χ^2 -Prozedur ist in [42] zu finden.

6.2 Analyse aktueller Experimente mittels K-Linien

Titan- und Polymerplasmen ziehen sich als Modellsysteme durch die gesamte vorliegende Arbeit. Im Folgenden werden die Experimente vorgestellt, die zur Wahl dieser Beispiele geführt haben. Die Ergebnisse der Messungen werden präsentiert und mit Hilfe der synthetischen Spektren analysiert.

6.2.1 Hochaufgelöste Titan K_α -Spektren

In diesem Abschnitt werden Experimente von Ulf Zastra et al. vom Institut für Optik und Quantenelektronik in Jena (Deutschland) vorgestellt [82, 42, 30].

Experimenteller Aufbau

Die Experimente wurden 2008 am 100TW-Lasersystem des LULI-Instituts in Palaiseau (Frankreich) durchgeführt. Freistehende Titanfolien wurden mit ultrakurzen, intensiven Laserpulsen bestrahlt und die emittierte Röntgenstrahlung im Bereich der K_α -Emission gemessen. Der linke Teil von Abb. 6.2 zeigt schematisch den Aufbau des Experiments.

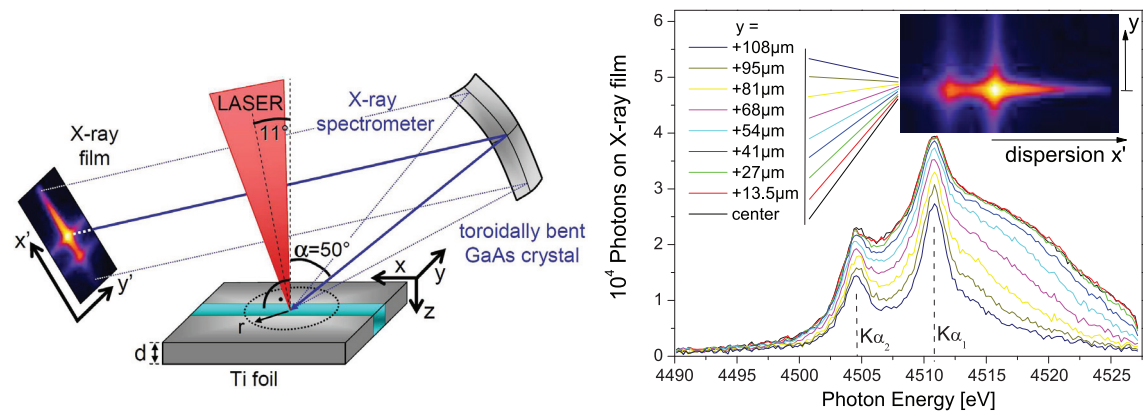


Abb. 6.2: (links) Experimenteller Aufbau von Zastra et al. (Jena/LULI). (rechts) Laterale Röntgenspektren der laserbestrahlten 10 μm Titanfolie für verschiedene Abstände vom Laserfokus. (Abbildung aus [82].)

Der Laser stellte bei einer zentralen Wellenlänge von $\lambda = 1057 \text{ nm}$ eine Energie von 14 J auf der Probenoberfläche bereit. Die Pulsdauer betrug $\tau = 330 \text{ fs}$. Mit einem parabolischen Spiegel konnte der Strahl auf einen Durchmesser von 8 μm fokussiert werden. Daraus ergeben sich Laserintensitäten von etwa $5 \cdot 10^{19} \text{ W/cm}^2$ auf der Probe. Es wurden auch Versuche mit frequenzverdoppelten Laserpulsen durchgeführt. Bei einer Wellenlänge von $\lambda = 529 \text{ nm}$ erreicht die Laserintensität dann etwa $2 \cdot 10^{19} \text{ W/cm}^2$. Durch die Frequenzverdopplung konnte der Kontrast des Vorpulses, der einige Nanosekunden vor dem Hauptpuls einsetzte, im Vergleich zum Hauptpuls von 10^{-8} auf 10^{-10} abgesenkt werden.

Als Proben dienten Titanfolien von 5, 10 und 25 μm Dicke sowie eine feste Titanprobe. Die 5 μm -Folie war zudem mit 250 nm Kupfer beschichtet, um den Einfluss des Laservorpulses zu untersuchen.

Die zeitintegrierten Einzelpulsspektren der K_{α} -Emission wurden mit Hilfe eines Röntgenspektrometers detektiert. Dieses bestand im Wesentlichen aus einem toroidal (längs und quer) gekrümmten GaAs-Kristall. Die zentrale Photonenenergie des spektralen Messbereiches lag bei 4508 eV. Es konnten Energien von 4490 eV bis 4528 eV gemessen werden. Die Effizienz $N_{\text{detektiert}}/N_{\text{emittiert}}$ des Spektrometers betrug $2 \cdot 10^{-5}$. Die Spektren wurden auf einem Röntgenfilm festgehalten. Dem Johannschema [30, 83] folgend konnte eine sehr hohe spektrale Auflösung von $E/\Delta E = 15\,000$ erreicht werden, wobei die Auflösung allein durch die Rauigkeit des Kristallspektrometers bestimmt ist. Dies entspricht bei einer Messung der K_{α} -Energie einer kleinen Instrumentenverbreiterung von nur $\Gamma = 0.3 \text{ eV}$. Durch die Krümmung des Kristalls in zwei Richtungen erreicht man zudem auch eine örtliche Auflösung der Spektren. Für ein optimales Signal-zu-Rauschen-Verhältnis wurden die Spektren mit einer Schrittweite von 13.5 μm vom Laserfokus bis zum unbestrahlten Rand der Probe (in y-Richtung in Abb.6.2) erfasst.

Messergebnisse und Abelentfaltung

Der rechte Teil von Abb. 6.2 zeigt die gemessenen K_α -Spektren für verschiedene Abstände zum Laserfokus, die von einer $10\ \mu\text{m}$ dicken Folie nach Bestrahlung mit der einfachen Laserfrequenz emittiert wurden. Bereiche, die weit entfernt vom Laserfokus liegen ($y \geq 100\ \mu\text{m}$), emittieren K_α -Strahlung, die die typische Dublett-Struktur der kalten Titanspektren aufweist [84]. Nahe am Laserfokus ($y \leq 27\ \mu\text{m}$) zeigen die Spektren für verschiedene Radien identische Emissionsprofile mit einem signifikant breiten blauen Flügel. In den Bereichen zwischen $100\ \mu\text{m}$ und $30\ \mu\text{m}$ ändern sich die Spektren mit jedem weiteren $13.5\ \mu\text{m}$ -Schritt deutlich.

Die gemessenen Intensitäten haben eine eindimensionale räumliche Auflösung (y -Richtung), d.h. die Spektren sind über die andere Oberflächenrichtung (x -Richtung) und die Probendicke (z -Richtung) integriert. Dies wird durch das cyanblaue Probenstück in Abb. 6.2 veranschaulicht.

Die laterale Auflösung der Spektren kann genutzt werden, um sie in radiale Spektren umzuwandeln. Dazu wurde von Zastra eine iterative Prozedur zur Abelinversion auf die Daten angewandt [82]. Dabei wird senkrecht zur Probenoberfläche eine zylindrische Symmetrie angenommen. Die Spektren werden dann durch geometrische Berechnungen von außen nach innen auf konzentrische Emissionsflächen umgerechnet. Die radialen Spektren sind nun über die Ringfläche und die Probendicke integriert. Auch die radiale Schrittweite beträgt $13.5\ \mu\text{m}$. Die Abelinversion ist allerdings sehr anfällig für Störungen in den Spektren. Insbesondere Rauscheffekte können sich akkumulieren. Daher werden die Daten vor der Inversion einer Fourieranalyse unterzogen und spektral gefiltert.

Die schwarzen Kurven in Abb. 6.3 zeigen vier der normierten, radialen Spektren, die aus den Daten in Abb. 6.2 gewonnen wurden. Man sieht, wie sich die Form der Profile von außen nach innen merklich ändert. Für Radien $\geq 100\ \mu\text{m}$ beobachtet man eine relativ schmale Dublett-Struktur mit dem $p_{3/2}$ -Signal bei etwa $4511\ \text{eV}$ und dem $p_{1/2}$ -Signal bei etwa $4504\ \text{eV}$. Dies entspricht dem kalten Spektrum einer Röntgenröhre [84]. Nähert man sich dem Emissionszentrum, wachsen die blauen Flügel beider Komponenten an und die Feinstrukturaufspaltung wird ausgeschmiert. Letztendlich erhält man ein einzelnes, breites Linienprofil mit dem Linienzentrum bei etwa $4515\ \text{eV}$ und einer Breite von etwa $20\ \text{eV}$.

Die Frage ist nun: Können wir diese Formänderung der Spektren mit den theoretischen Linienprofilen erklären und aus den Spektrallinienprofilen etwas über die Emitter und ihre Umgebung aussagen?

Vergleich theoretischer und experimenteller Spektren

Wir suchen nun die synthetischen Spektren, die am besten zu den radial aufgelösten Spektren passen. Dabei bieten die theoretischen Kurven zwei Variationsparameter: die Plasmatemperatur $k_B T$ und die Probendichte n_{total} . Die Dichte der freien Elektronen im Plasma ist durch die Zusammensetzung, unter Annahme eines lokalen thermischen Gleichgewichts, als Funktion von $k_B T$ bekannt (siehe Kap. 5.3). Die Emissionszeit der

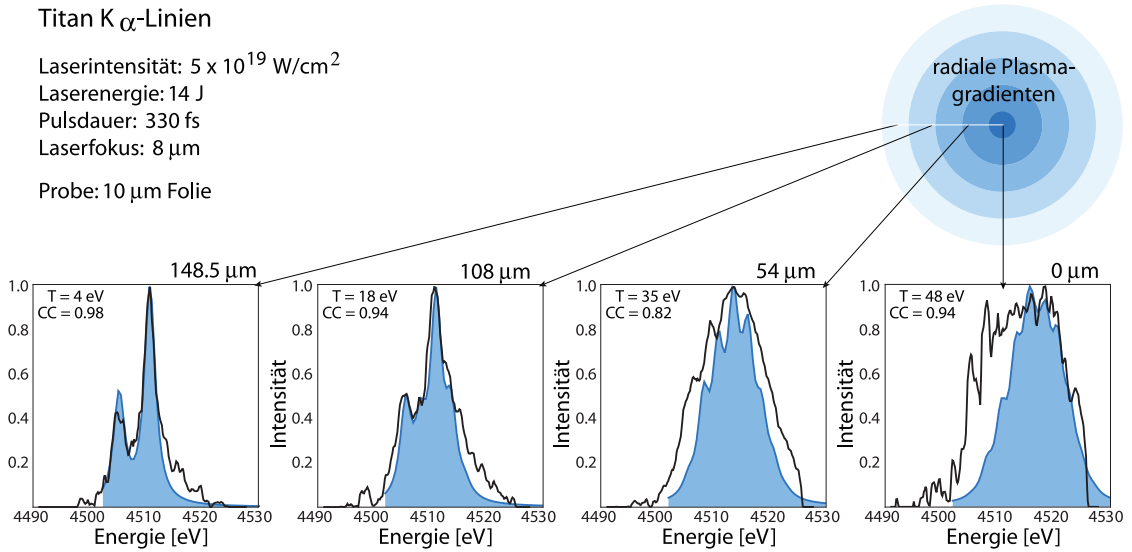


Abb. 6.3: Bestimmung der radialen Temperatur durch Anpassung theoretischer Spektren (blau) an die radial aufgelösten, experimentellen Daten (schwarz). Neben den Spektren sind die Plasmatemperaturen und Korrelationskoeffizienten CC angegeben.

gemessenen K_α -Spektren lag im ps-Bereich. Diese Zeit reicht für eine signifikante Expansion der Probe nicht aus. Daher nehmen wir an, dass die Ionendichte der Standard-Titandichte von $n_{\text{total}} = 5.7 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ entspricht und variieren die synthetischen Spektren in Abhängigkeit von der Plasmatemperatur. Die Spektrallinienprofile wurden in eV-Schritten von 4 eV bis 70 eV berechnet. Bestimmt man dann den höchsten Korrelationskoeffizienten (6.6) eines experimentellen Spektrums mit den synthetischen Profilen, lässt sich auf die Temperatur des zugehörigen Plasmarings schließen.

Die blauen Kurven in Abb. 6.3 zeigen die theoretischen Ti K_α -Linienprofile, die am besten zu den experimentellen Spektren passen. Neben den Kurven sind die zugehörige Plasmatemperatur sowie der Korrelationskoeffizient angegeben.

Im Gegensatz zu anderen Spektren musste für Ti K_α vor der Anpassung mit dem Korrelationskoeffizienten eine Energiekorrektur an den berechneten Profilen vorgenommen werden. Die Formen theoretischer und experimenteller Spektren zeigten sich qualitativ übereinstimmend, jedoch lagen die Energien der Intensitätsmaxima um mehr als 10 eV gegeneinander verschoben. Diese Abweichung wurde für die Ti K_α -Linie auch von anderen berichtet [85, 41] und ihr Ursprung ist bisher nicht eindeutig geklärt. Um sie auszugleichen, wurden die theoretischen Linienprofile so verschoben, dass die Energiepositionen der beiden Feinstrukturkomponenten kalter, berechneter Spektren ($k_B T < 10 \text{ eV}$) mit den Energiepositionen der beiden Komponenten weit vom Laserfokus entfernter, gemessener Spektren übereinstimmen. Als optimaler Wert ergab sich eine globale Verschiebung aller berechneten Ti K_α -Spektren um 11.2 eV.

Auf den ersten Blick sieht man, dass die theoretischen und experimentellen Linienprofile in Abb. 6.3 insbesondere in einiger Distanz zum Emissionszentrum eine gute Übereinstimmung zeigen. Wie die gemessenen zeigen auch die berechneten Spektren zunächst

eine eher schmale Dublett-Struktur, die dann von außen nach innen gehend anwachsende blaue Flügel zeigt und letztendlich in eine einzelne breitere Struktur übergeht. Dies ist von einem Temperaturanstieg von mehreren 10 eV begleitet. Bis etwa 20 eV existieren im Titanplasma fast ausschließlich Ar- und Cl-artige Emittoren, die Profile werden also hauptsächlich von Plasmen mit wenig Ionisationsstufen emittiert. Bei höheren Temperaturen existieren keine Strahler mehr im argonartige Zustand. Spektren bis 50 eV sind durch verschiedene Mischungen von Cl- bis Si-artigen Emittoren geprägt. Die Streuung der Ionenverteilung auf verschiedene Ionisationsstufen und damit verschiedene Emissionsenergien bewirkt das Ausschmieren der Dublett-Struktur.

In der Nähe des Emissionszentrums nimmt die Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen Spektrallinienprofilen ab. Die gemessenen Spektren sind nahe des Laserfokus deutlich breiter als die berechneten. Dies kann an der Konstruktion der synthetischen Spektren liegen. Zum einen haben alle Lorentzkurven eines Profils für alle Plasmabedingungen die selbe Breite γ zugeschrieben bekommen. Da sich aber die Linienverschiebung auf Grund von Plasmapolarisierung mit steigenden Plasmadichten erhöht, kann man dies durchaus auch für die Linienbreite vermuten. Denken wir zurück an den quantenstatistischen Ansatz von Kap. 3, sind sie schließlich durch den Real- bzw. Imaginärteil der selben Größe, der Selbstenergie, bestimmt. Ein weiterer Grund könnte die semiempirische Konstruktion der Feinstrukturkomponenten sein. Wir haben zwar die Aufspaltung der 2p-Zustände berücksichtigt, aber die Außenschale der verschiedenen Emittoren blieb im energetisch günstigsten Ionisations- oder Anregungszustand.

Andererseits muss berücksichtigt werden, dass die experimentellen Spektren über Zeit, Ringfläche und Probendicke integriert sind. Damit wird auch über Gradienten der Plasmazustände integriert. Da diese Gradienten nahe des Laserfokus besonders stark ausgeprägt sind, mag die Anpassung durch theoretische Spektren, die nur auf einer Dichte und einer Temperatur beruhen, unzureichend sein.

Nehmen wir z.B. das Linienprofil direkt im Emissionszentrum. Die Anpassung liefert hier eine Temperatur von $k_B T = 48$ eV. In Abb. 6.3 sieht man, dass das zugehörige theoretische Spektrum eigentlich nur den blauen Flügel des Profils passend beschreibt. Betrachten wir aber niedrigere Temperaturen oder höhere Ionendichten, kann man sich dem roten Profilflügel nähern. Abbildung 6.4 zeigt das radial aufgelöste Profil im Emissionszentrum in schwarz und das berechnete 48 eV-Spektrum in blau. Um eine Übereinstimmung mit dem roten Flügel zu bekommen muss die Temperatur halbiert oder aber die Ionendichte verdreifacht werden (gelbe Spektren).

Auch wenn der Hauptpuls und die K_α -Emissionszeit nicht zur Probenexpansion ausreichen, können durch den einige Nanosekunden andauernden Vorpuls durchaus Gradienten in der Ionendichte erzeugt werden. Eindimensionale Hydrodynamiksimulationen mit dem HELIOS-Code [30] zeigen, dass der Vorpuls eine in die Probe laufende Schockfront und einen ausgedehnten Dichtegradienten vor der Probe verursacht. Allerdings erreicht der Schock nur eine Kompression bis zur 1.5-fachen Ionendichte. Das HELIOS-Dichteprofil wurde in zehn Dichtebereiche zerlegt. Zugehörige Spektren verschiedener Probendichten wurden bei konstanter Plasmatemperatur berechnet und zu einem Gesamtprofil überlagert. Dabei wurden die Spektren mit der jeweiligen Ionendichte gewichtet, da ange-

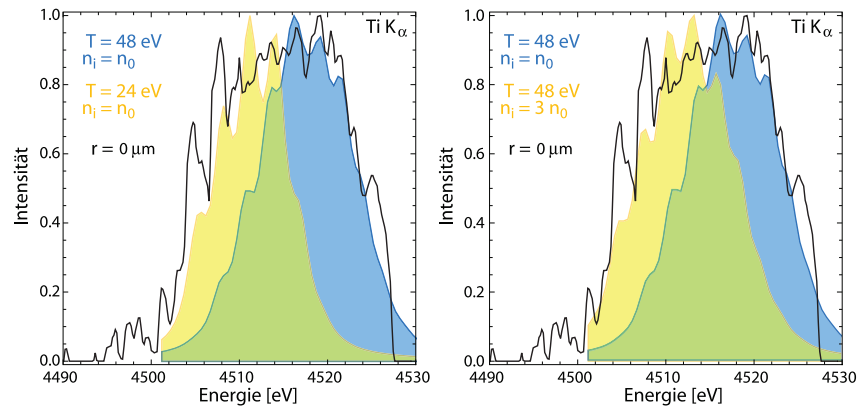


Abb. 6.4: Vergleich der Ti K_{α} -Spektren bei Änderung der Temperatur oder Ionendichte. Sinkende Temperaturen und Plasmakompression zeigen ähnliche Effekte auf die Linienprofile. In schwarz ist das experimentelle Spektrum im Emissionszentrum gezeigt.

nommen wurde, dass die Strahlerdichte linear mit dieser skaliert. Als Testfälle für die konstanten Temperaturen dienten 24 eV, 33 eV, 40 eV und 46 eV. Die so erzeugten Spektralllinienprofile unterschieden sich aber weniger als 4 % von den Spektren der selben Temperatur bei Standarddichte. Die Bereiche der Schockfront waren zu klein und das Plasma vor der Probe zu dünn, um große Änderungen zu bewirken [30].

Die visuelle Übereinstimmung der Spektren in Abb. 6.3 ist im Bereich des Laserfokus am geringsten, dennoch ergibt sich ein Korrelationskoeffizient von $CC = 0.94$. Dies liegt am starken Rauschen des radial aufgelösten Profils. In der Berechnung von CC ähnelt die auf und ab schwankende Intensität zu einem gewissen Teil dem Abfallen der Flanke des theoretischen Spektrums. Es zeigt sich hier, dass der Korrelationskoeffizient recht rauschanfällig ist, da er die Unterschiede der Formen und nicht der Absolutwerte der Spektren bewertet.

Ein weiterer, auffälliger Aspekt des Spektrums im Emissionszentrum ist die plateauartige Profilform. Dies kann ein scheinbarer Effekt sein, der durch Rauschakkumulation in der Abelinversion entstanden ist. Das Plateau kann aber auch auf physikalische Effekte, z.B. Selbstabsorption, hindeuten, die im Laserfokus eine entscheidende Rolle spielen können. Daher sind weitere Experimente unter anderem zur Untersuchung von Opazitäten bei der Ausbreitung von Strahlung in Materie weiterhin Gegenstand der aktuellen und zukünftigen Forschung.

Radiale Temperatur- und Dichteverteilungen

Für jedes der radial aufgelösten, experimentellen Spektren kann nach der oben beschriebenen Methode eine Plasmatemperatur bestimmt werden. Da wir die Beziehung $n_e(k_B T)$ aus der Berechnung der Zusammensetzung kennen, ist auch die Dichte der freien Elektronen im Plasma bekannt. Trägt man die Temperaturen und Dichten über dem Abstand zum Emissionszentrum in $13.5 \mu\text{m}$ -Schritten auf, ergeben sich radiale Profile der Plasmaparameter.

Diese sind in Abb. 6.5 für die verschiedenen Titanproben und Laserwellenlängen der Expe-

rimente von Zastrau et al. dargestellt. Es sind nur die Plasmaparameter der geheizten Probenbereiche aufgetragen. Da der Korrelationskoeffizient sensitiv auf den Verlauf der Intensitäten ist, kann das geringe Signal-zu-Rauschen-Verhältnis in den äußeren Probenbereichen zu unphysikalischen, hohen Temperaturabschätzungen führen. Darüber hinaus ändern sich die theoretischen Linienprofile unterhalb von $k_B T = 8$ eV nur sehr wenig. Daher werden die radialen Profile abgebrochen, sobald die Temperatur diese Grenze unterschreitet oder mit wachsendem Radius wieder anzusteigen beginnt.

Abbildung 6.5 zeigt steile Temperatur- und Dichtegradienten bis hin zu Abständen von $150\ \mu\text{m}$ vom Emissionszentrum. Für alle Proben steigt die maximale Temperatur über 35 eV. Je dünner die Folie und je stärker die Intensität, desto höher steigt die Temperatur im Fokus des Lasers.

Bei der einfachen Laserfrequenz ω erstreckt sich der heiße Bereich mit $k_B T \geq 30$ eV für die feste Probe über $10\ \mu\text{m}$, was in etwa der Größe des fokussierten Lasers entspricht. Der heiße Bereich wächst mit abnehmender Foliendicke auf bis zu $80\ \mu\text{m}$ für die 5 und $10\ \mu\text{m}$ -Folien an und ist damit eine Größenordnung breiter als der Laserfokus. Auch die Radien der mittleren Temperaturbereiche ($k_B T \geq 10$ eV) nehmen für die dünnen Folien zu.

Die Versuche mit doppelter Laserfrequenz 2ω zeigen das selbe systematische Verhalten: Sowohl die maximale Temperatur als auch der Radius der heißen Bereiche nehmen zu, wenn die Foliendicke abnimmt. Allerdings zeigt der Bereich mittlerer Temperaturen für 2ω eine deutlich geringere Abhängigkeit von der Foliendicke als bei ω . Seine Ausdehnung ist mit der der festen Titanprobe bei ω vergleichbar.

Durch die direkte Kopplung $n_e(k_B T)$ folgen die Dichten der freien Elektronen dem selben radialen Verlauf. Allerdings zeigen sich die Profile beim Auslaufen stetiger, da unterhalb von 15 eV kaum Ionisation auftritt und damit alle Proben die metallische Dichte aufweisen. Die Ergebnisse sind mit den von Stambulchik et al. [42] gegebenen Temperaturabschätzungen sowie mit Messungen der Photonenausbeute [30] gut vereinbar.

Die Profile der Plasmaparameter erlauben Rückschlüsse auf die vom Laser beschleunigten Elektronen. Sie erzeugen und heizen das Plasma, indem sie beim Durchqueren der Folie mit den Ionen stoßen. Die Ionen können dem Elektronenstrom auf Grund ihrer Trägheit nicht folgen. Daher bauen sich in der Probe starke Raumladungen mit Spannungen von einigen MV/ μm auf, die einen Teil der Elektronen zum Umkehren ihrer Richtung zwingen und sie zurück beschleunigen. Je dünner die Folien, desto öfter werden sie von den Elektronen durchquert. Dies erklärt die Korrelation zwischen der Foliendicke und der maximalen Temperatur sowie der Plasmaausdehnung. Monte Carlo Simulationen in [30] zeigen, dass die radialen Profile in unseren Titanproben erklärt werden können, wenn man annimmt, dass Elektronen mit kinetischen Energien ≥ 0.5 MeV die Folien verlassen, während Elektronen kleinerer Energien zurück strömen. Nimmt man für die Elektronenverteilung eine relativistische Maxwell-Jüttner-Funktion an, lässt sich für ω eine mittlere Temperatur von 100 keV und für 2ω von 35 keV ableiten.

Es wird vermutet, dass die um 1/3 größeren geheizten Bereiche im Vergleich von ω zu 2ω zum Großteil auf die höhere Beschleunigung der Elektronen durch die höhere Laserintensität zurück gehen. Sie werden vermutlich auch durch den 100mal intensiveren

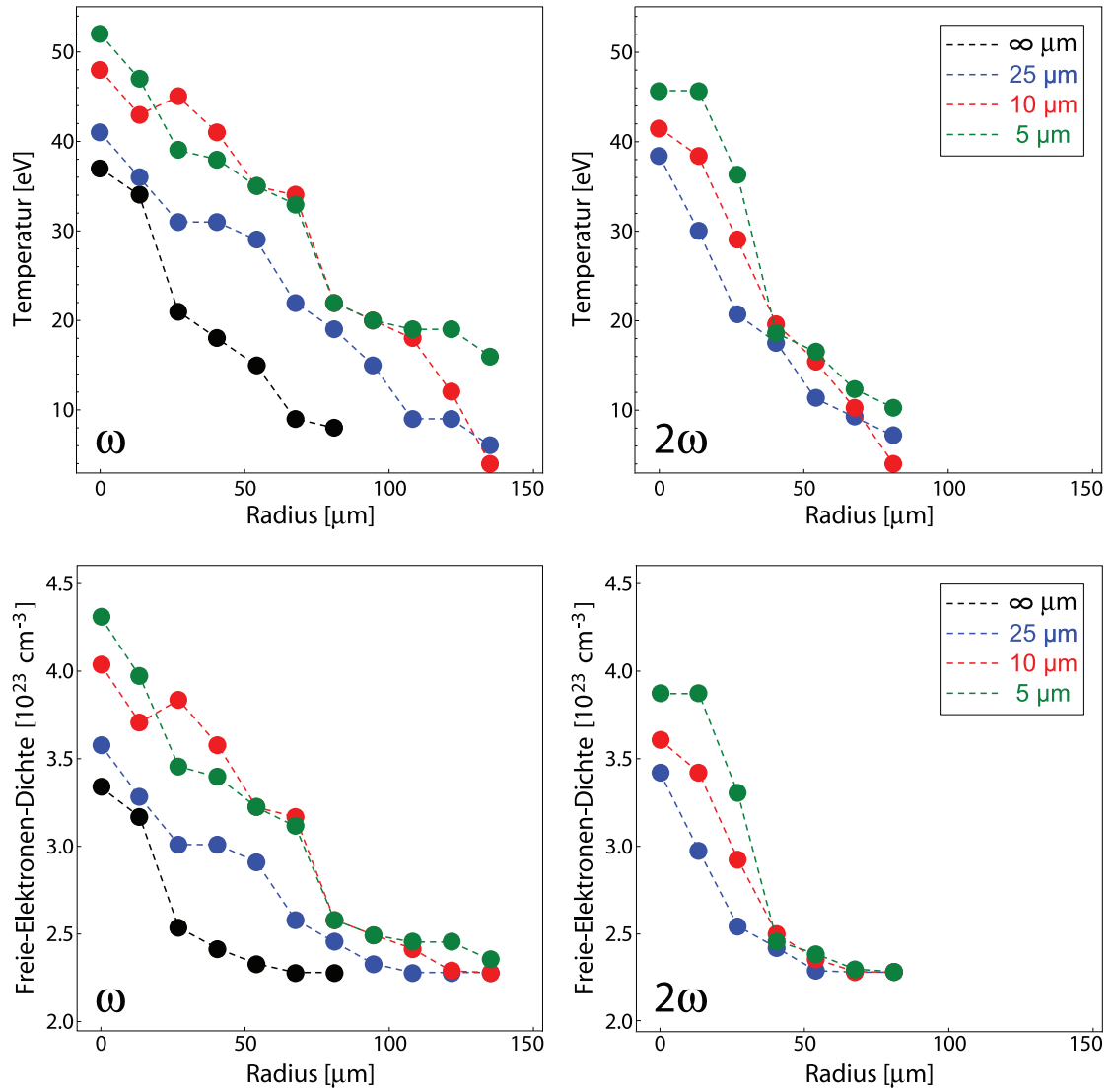


Abb. 6.5: Aus den Daten von Zastrau et al. abgeleitete, radiale Profile der Plasmameter in den Titanproben. (links) fundamentale Laserfrequenz, (rechts) verdoppelte Laserfrequenz [30].

Laservorpuls begünstigt. Der Vorpuls erzeugt einen Dichtegradienten. Dadurch verlagert sich die kritische Dichte für den Laser, $n_e \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, etwa $10 \text{ }\mu\text{m}$ vor die ursprüngliche Probenoberfläche [30]. Aus der vorgelagerten Wechselwirkungszone treten die Elektronen dann mit einem größeren Öffnungswinkel in Probenbereiche mit Dichten $\geq 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ ein. Dieser setzt sich in den Rückströmen fort und könnte letztendlich zu den größeren Radien der geheizten Bereiche führen. Um dies zu klären, sind aber weitere Untersuchungen, z.B. bei Variation der Vorpulsintensität oder -dauer, nötig.

Darüber hinaus sind die Plasmaparameter in Abhängigkeit von der Tiefe von großem Interesse. Proben aus titanähnlichen Materialien, z.B. Vanadium, mit einer dünnen Titanestrichschicht in jeweils verschiedenen Tiefen ermöglichen es, in Zukunft 3D-Profilen der Plasmaparameter zu bestimmen.

6.2.2 Polarisationsverschiebung der Chlor K_α - und K_β -Linien

In diesem Abschnitt werden Experimente von Andrea Kritcher und Nathan Kugland et al. am Lawrence Livermore National Laboratory LLNL (USA) vorgestellt [26, 86].

Experimenteller Aufbau

Die Experimente wurden 2008 am 100TW-Lasersystem Callisto am LLNL in Livermore (USA) durchgeführt. Chlorhaltige Folien und Gasproben wurden mit ultrakurzen, intensiven Laserpulsen bestrahlt und die emittierte Röntgenstrahlung im Bereich von der K_α - bis zur K_β -Emission gemessen. Ziel war es, durch eine starke Dichtevariation des bestrahlten Materials Linienverschiebungen auf Grund von Plasmapolarisierung zu messen. Die Wahl der Emitter fiel auf Chlor, da es bei Raumtemperatur sowohl als feste Probe in Form von Polymerfolien als auch als gasförmige Probe leicht verfügbar ist. Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Abb. 6.6 gezeigt.

Callisto liefert bei einer Wellenlänge von $\lambda = 800 \text{ nm}$ Laserenergien bis zu 10 J . Die ultrakurzen Pulse weisen Pulsdauern von $\tau = 150 \text{ fs}$ auf und werden durch parabolische Spiegel auf Durchmesser von etwa $7 \text{ }\mu\text{m}$ fokussiert. Der Laser erreicht damit Intensitäten $\geq 10^{19} \text{ W/cm}^2$. Auch bei Callisto tritt vor dem Hauptpuls für einige Nanosekunden ein Vorpuls auf. Das Intensitätsverhältnis beträgt hier 10^{-6} .

Die Festkörperproben bestanden aus $12.5 \text{ }\mu\text{m}$ dünnen Saranfolien ($[\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]_n$). Als Gasprobe diente ein überschallschneller Gasstrahl mit einem Gemisch aus $3.5 \text{ }\%$ Chlor und $96.5 \text{ }\%$ Stickstoff. Statt reinen Chlorgases wurde diese verdünnte Mischung verwendet, da sie bei Raumtemperatur einen deutlich höheren Gasdruck aufweist, zudem weniger reizend und korrosiv wirkt. Der Laser wurde auf der Vorderseite des Gasstrahls etwa $250 \text{ }\mu\text{m}$ von der Düse entfernt auf das Gas fokussiert. Bei einem Austrittsdruck von 105 bar kann die atomare Gesamtdichte des Gasstrahls am Punkt der Laserwechselwirkung auf 10^{20} cm^{-3} geschätzt werden. Hochdruck-Stickstoffstrahlen neigen auf Grund von adiabatischer Expansion und Kühlung dazu, sich zu kleinen festkörperdichten Partikeln zusammenzuballen. In den Experimenten wird angenommen, dass der Vorpuls diese Cluster vollkommen auflöst, bevor der Hauptpuls eintrifft.

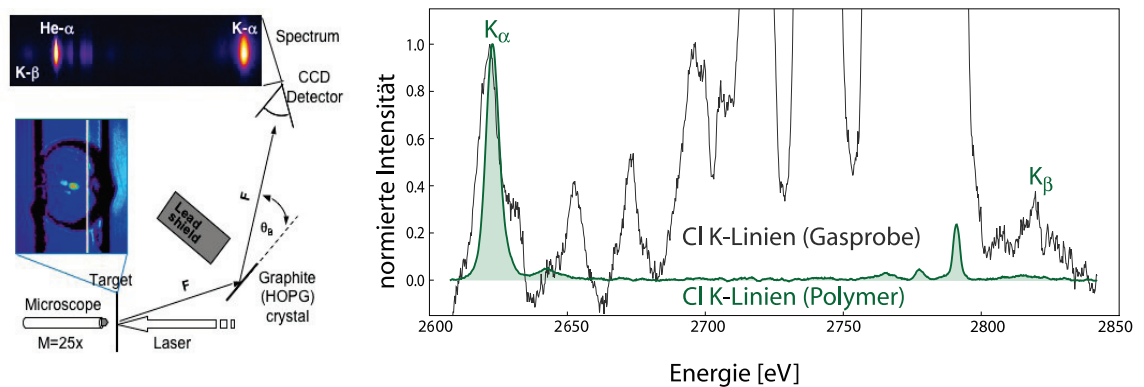


Abb. 6.6: (links) Experimenteller Aufbau von Kritcher et al. (LLNL) (rechts) Auf K_{α} -Linie normierte Röntgenspektren der Chlor K-Linien aus festkörperdichter Folie (grün) und dünnem Gasjet (schwarz) [26, 86].

Die Detektion der Röntgenstrahlung erfolgte mit einem Paar zylindrisch gebogener HOPG-Kristallspektrometer in von Hamos-Geometrie [26, 87]. Die beiden Spektrometer wurden orthogonal zueinander angeordnet, um Energieverschiebungen auf Grund von Bewegungen der Probe oder Variation des Laserfokus auszuschließen. Die Spektren wurden mittels Röntgen-CCD-Kameras aufgezeichnet. Um das vollständige Cl K-Spektrum von K_{α} mit etwa 2620 eV bis K_{β} mit etwa 2816 eV aufzunehmen, wurde die zentrale Energie des Spektrometers auf 2670 eV ausgerichtet. Die mit dem HOPG-Kristallspektrometer erreichte Auflösung wurde auf circa $E/\Delta E = 1500$ geschätzt. Sie liegt damit eine Größenordnung unter der Auflösung des von Zastra et al. verwendeten Spektrometers. Die Instrumentenverbreiterung liegt dann für die zentrale Energie des Messbereichs bei $\Gamma = 1.78$ eV.

Vergleich von Folien und Gasspektrum

Abbildung 6.6 zeigt zeitintegrierte Cl K-Spektren sowohl für die festkörperdichte Folie (grün) als auch für das Gasgemisch (schwarz). Während das Folienspektrum eine Einzelschussaufnahme darstellt, ist das Gasspektrum über fünf Einzelmessungen summiert, da das K_{β} -Signal auf Grund der geringen Strahlerdichte sonst zu schwach wäre. Die Ausrichtung von Laser und Probe variierte jedoch von Schuss zu Schuss, so dass für die Energien im summierten Spektrum Unsicherheiten von ± 1.3 eV gelten.

Das Folienspektrum wird vom K_{α} -Signal der M-Schalen-Ionen bei etwa 2620 eV dominiert. Die Intensitätsmaxima bei etwa 2775 eV und 2790 eV können der Interkombinations- und Resonanzlinie heliumartiger Emittoren zugeordnet werden. Sie stammen von der Probenoberfläche aus dem Bereich der direkten Laserwechselwirkung. Durch die intensive Bestrahlung können dort hoch ionisierte Strahler entstehen. Bei hohen Energien von etwa 2816 eV ist noch das intensitätsschwache K_{β} -Signal zu sehen.

Im Gegensatz zum Folienspektrum zeigt das Gasspektrum viele Intensitätsmaxima über den gesamten untersuchten Spektralbereich. Die absoluten Intensitätsmaxima liegen hier bei He-artigen Resonanz- und Interkombinationslinien. Ihre Intensität beträgt das 180- bzw. 110-fache der K_{α} -Linie der M-Schalen-Ionen. Zwischen den Emissionen der M-Schalen-Emitter und der heliumartigen Strahler zeigen sich die K_{α} -Linien der L-Schalen-

Ionen. Da die Ionisation von Elektronen aus der L-Schale deutlich größere Energieverschiebungen bewirkt als die Ionisation aus der M-Schale (siehe Kap. 4.1.2, Abb. 4.2), sind die Emissionen der Ionisationsstufen von einander getrennt wahrzunehmen.

Hier stellt sich nun die Frage: Zeigen die in beiden Proben detektierten K_α - und K_β -Signale Verschiebungen, die durch dichteabhängige Plasmapolarisation erklärt werden können?

Anpassung theoretischer Gas- und Polymerspektren

Um die Messergebnisse untersuchen zu können, greifen wir uns jeweils die M-Schalen K_α - und K_β -Signale heraus und normieren sie auf eins. Bei einer festen Chlorionendichte werden die synthetischen Spektren für den relevanten Temperaturbereich berechnet. Mit Hilfe des Korrelationskoeffizienten (6.6) kann dann wieder das passendste Linienprofil bestimmt werden.

Auch hier gehen wir von einer konstanten Probendichte während der Emissionszeit aus. Die Chlordichte in der Polymerfolie beträgt $n_{\text{total}} = 2.1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Die Dichte-Temperatur-Relation $n_e(k_B T)$ im Plasma wurde in Kap. 5.3 besprochen und ist in Abb. 5.6 gezeigt. Die Linienprofile der Chlorionen im Polymerplasma wurden von $k_B T = 2 \text{ eV}$ bis 20 eV berechnet.

Weiterhin kennen wir die atomare Gesamtdichte in der Gasprobe von 10^{20} cm^{-3} . Mit einer Chlorkonzentration von 3.5 % erhalten wir dann unsere Strahlerdichte $n_{\text{total}} = 3.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, zwei Größenordnungen kleiner als in der Folie. Der Laser ionisiert auf Grund der hohen Konzentration vorwiegend Stickstoffatome, kann aber keine Elektronendichte über $n_e = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ erzeugen. Wir benutzen diese Obergrenze der Freie-Elektronen-Dichte zur Berechnung der Linienprofile im Gas, anstatt bezüglich n_e zu iterieren. So wurden Spektren für die Gasprobe von $k_B T = 0.5 \text{ eV}$ bis 10 eV bestimmt. Es zeigte sich von der Temperatur unabhängig, dass n_e zu gering ist, um eine signifikante Polarisationsverschiebung der Emissionslinien zu bewirken.

Abbildung 6.7 zeigt die normierten experimentellen und die passendsten theoretischen Spektren. Neben den Spektren sind die entsprechenden Temperaturen sowie Korrelationskoeffizienten angegeben.

Das theoretische Gasspektrum ändert sich für tiefe Temperaturen so wenig, dass eine genaue Bestimmung von $k_B T$ nicht möglich ist. Das gezeigte Linienprofil kann als Niederdichte-Niedertemperatur-Grenzfall der K-Linien aufgefasst werden. Während die Übereinstimmung mit dem Maximum des experimentellen K_β -Spektrums recht gut ist, zeigt sich eine Abweichung zwischen berechnetem und gemessenem K_α -Gasspektrum von etwa 0.8 eV . Dieser Unterschied liegt allerdings im Bereich der Engergieungenauigkeiten von $\pm 1.3 \text{ eV}$ und ist vermutlich auf die Überlagerung der fünf Einzelspektren zurück zu führen. Im Gegensatz dazu zeigt das Einzelschuss-Polymerspektrum sowohl für K_α als auch für K_β eine sehr gute Übereinstimmung der maximalen Intensitäten.

Interessant ist nun ein Vergleich von Polymer- und Gasspektren. Die theoretischen Linienprofile zeigen vom dünnen zum dichten Probenmaterial für K_α und K_β eine Rotver-

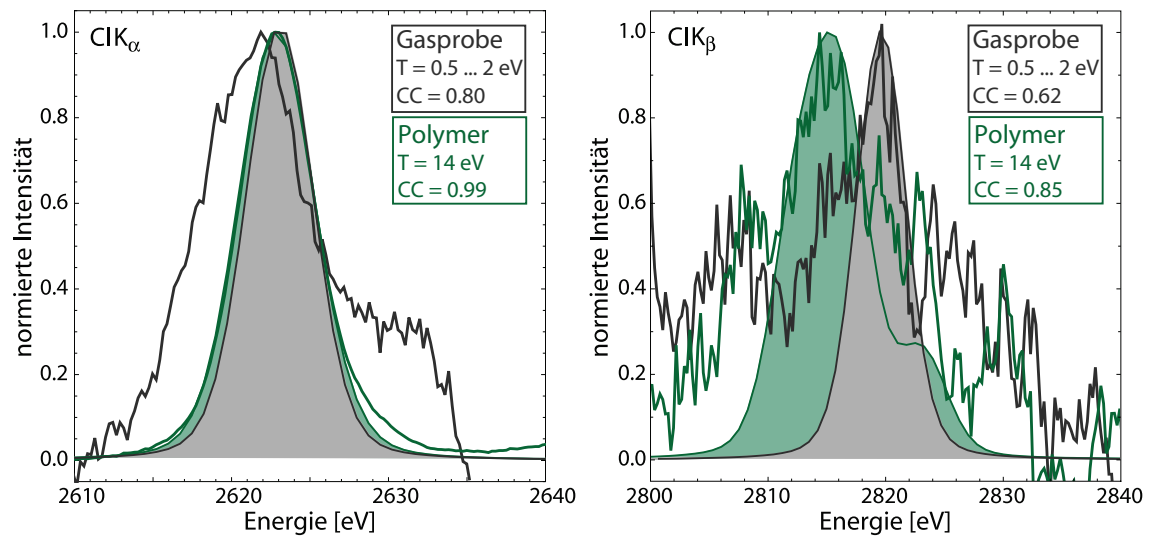


Abb. 6.7: Chlor K_{α} - und K_{β} -Linienprofile aus dünnem Gasplasma (schwarz) und dichtem Polymerplasma (grün). Der Vergleich von Theorie und Experiment zeigt eine deutlich messbare Verschiebung der K_{β} -Linie wenn das Plasma dichter wird. [86]

schiebung der Linie. Diese kann auf Plasmapolarisation zurück geführt werden, wie ein Vergleich mit Abb. 4.7 zeigt (der in der Abbildung gezeigte Verlauf der Verschiebung gilt für Cl^+ , liegt für die höheren Ionisationsstufen aber in der selben Größenordnung). Die Verschiebung der K_{α} -Linie ist allerdings ≤ 1 eV und damit deutlich geringer als die experimentellen Fehlerbalken. Die Verschiebung der K_{β} -Linie beläuft sich dagegen auf mehrere Elektronenvolt und muss trotz des schlechten Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses als signifikanter Nachweis der Plasmapolarisation angesehen werden. Wir erhalten eine Verschiebung von 4 ± 1.3 eV hin zu kleineren Energien, wenn wir die Plasmadichte um das hundertfache erhöhen.

Weitere Messungen sollten folgen, um dieses Ergebnis zu untermauern. Einzelschusspektren, in denen auch das K_{β} -Profil detektiert werden kann und separate Messungen der beiden Linien mit höherer spektraler Auflösung wären eine gute Möglichkeit, die Polarisationsverschiebungen noch genauer zu bestimmen.

K 7

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, wie sich die charakteristische Linienstrahlung mittelschwerer Elemente zur Untersuchung warmer und dichter Plasmen einsetzen lässt. Die Komplexität der Strahler mit mehreren besetzten Elektronenschalen und die damit verknüpfte hohe Bedeutung von Anregungs- und Ionisationszuständen standen dabei im Mittelpunkt der Betrachtungen. Die Modifikation dieser Zustände durch das umgebende Medium bilden hier die Grundlage der Plasmadiagnostik warmer, dichter Materie.

Wir betrachteten Plasmen im Temperaturbereich von $k_B T = 1$ bis 100 eV und im Dichtebereich von $n_e = 10^{22}$ bis 10^{24} cm^{-3} . Damit bewegten wir uns in Parameterbereichen, in denen sowohl die Kopplung als auch die Entartung der Ladungsträger im Plasma berücksichtigt werden muss. Um solche extremen Materiezustände experimentell zu erzeugen, werden intensive, ultrakurze Laserpulse benutzt. Treffen sie auf einen Festkörper, können sie diesen auf Grund der hohen Teilchendichten nicht durchdringen. Sie erzeugen und beschleunigen dagegen freie Elektronen, die die Probe heizen und zur Emission charakteristischer Strahlung anregen. Die emittierte Röntgenstrahlung lag im keV-Bereich und erlaubte uns für einige Pikosekunden nach dem Laserpuls und noch vor der Expansion der Ionen einen Einblick in das Geschehen in der Probe.

Es wurde skizziert, wie im Rahmen der Vielteilchentheorie Verschiebungen und Verbreiterungen von Emissionsspektren aus den Selbstenergien der beteiligten Bindungszustände bestimmt werden können. Zur Auswertung der Selbstenergien wurde eine Möglichkeit entwickelt, Matrixelemente trotz räumlich ausgedehnter Ionen mit vielen gebundenen Elektronen in einem effektiven Zweiteilchenbild zu beschreiben. Allerdings hat sich heraus gestellt, dass wesentliche Energiebeiträge in diesem Bild nicht mehr erfasst werden. Es sollte eine Kopplung von virtuellen Übergängen der äußeren Elektronen und dem tatsächlichen Innerschalenübergang betrachtet werden. Um diese adäquat zu beschreiben, sind mindestens Dreiteilchenzustände von Nöten.

Der quantenstatistischen Beschreibung wurde eine störungstheoretische Behandlung von Linienprofilen im Medium gegenüber gestellt, die insbesondere auf die Berechnung von Emissions- und Ionisationsenergien mittelschwerer Elemente unter Einfluss eines Plasmas ausgerichtet ist. Die Emissionen der isolierten Strahler ließen sich im Rahmen eines

Hartree-Fock-Formalismus beschreiben. Dieser war bei der Berechnung von Elektronenkonfigurationen mit Innerschalenlöchern sehr effizient, führte aber auch zu Lücken in der Behandlung verschiedener Feinstrukturkomponenten.

Die Plasmaumgebung der Strahler wurde mit Hilfe eines selbstkonsistenten Ionensphärenmodells untersucht. Im Rahmen der Störungstheorie konnten aus dem Potential im Plasma Verschiebungen der Emissions- und Ionisationsenergien in Abhängigkeit von der Emitterkonfiguration sowie der Plasmaparameter berechnet werden.

Von großem Interesse sind die gegenläufigen Effekte der Ionisations- und Plasmapolarisations-Verschiebung. Während die sinkende Kernabschirmung bei der Ionisation Emissionsenergien zu höheren Werten verschiebt, erzeugt die Plasmapolarisation eine erhöhte Kernabschirmung und damit Energieverschiebungen zu kleineren Werten. Diese konkurrierenden Prozesse sind einer der Gründe, warum der Nachweis einer Polarisationsverschiebung lange umstritten war. Das vorgestellte störungstheoretische Modell ist gut geeignet, um Linienverschiebungen zu erklären. Ein analoger Zugang zur Linienverbreiterung in Abhängigkeit von Emitterkonfiguration und Plasmaumgebung ist zu erarbeiten und Gegenstand weiterführender Untersuchungen.

Ein wesentlicher Punkt zur Charakterisierung von Plasmen ist die Zusammensetzung aus verschiedenen Ionen und freien Elektronen. Diese Teilchenmischung konnte für warme und dichte Systeme mittels gekoppelter Sahagleichungen unter Annahme eines lokalen Gleichgewichts bestimmt werden. Dazu wurden Ausdrücke für interne Zustandssummen entwickelt, die Anregungszustände direkt enthalten und keine Unstetigkeiten bei Mottübergängen aufweisen.

Durch das Lösen gekoppelter Sahagleichungen, die über zwölf Ionisationsstufen miteinander verbunden waren, konnten die Zusammensetzungen sowie die Dichte-Temperatur-Relationen $n_e(k_B T)$ für beispielhafte Metall- und Polymerplasmen bestimmt werden. Im direkten Vergleich der beiden unterschiedlichen Materialien zeigten sich Charakteristika, z.B. verschiedene Vorzeichen der Plasmapolarisations-Verschiebung in bestimmten Temperaturbereichen, die auf das unterschiedliche Tieftemperaturverhalten der Proben zurück geführt werden konnten. Häufig stellt warme, dichte Materie aber einen transzendenten Nichtgleichgewichtszustand dar, der durch die Sahagleichungen nicht mehr beschrieben wird. Der vorgestellte Formalismus zur Berechnung der Plasmazusammensetzung sollte für diese Fälle unter Berücksichtigung des Strahlungstransports im Medium erweitert werden.

Aus der Zusammensetzung der Plasmen und den plasmaabhängigen Emissionsenergien konnten synthetische Spektrallinienprofile konstruiert werden. Diese wurden genutzt, um aktuelle Laser-Plasma-Experimente zu analysieren. Die Frage der plasmaabhängigen Linienbreiten ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht vollständig untersucht. Dies stellt eine wichtige, zukünftige Aufgabe dar, um die Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen Linienprofilen besonders bei höheren Temperaturen zu verbessern. Zudem sollte eine Methode entwickelt werden, um synthetische Spektren mit Temperatur- und Dichtegradienten aufzubauen, damit die Laborbedingungen noch besser abgebildet werden können.

Mit dem Vergleich der theoretischen und experimentellen Spektren gelang es, die Formänderung hochaufgelöster, radialer Titan K_α -Spektren als Funktion des Abstandes

vom Laserfokus zu beschreiben. Darüber hinaus konnten radiale Profile der Plasmaparameter erstellt werden, die zeigen, dass dünne Proben in einem räumlichen Bereich geheizt werden, der deutlich größer als der Laserfokus ist. Daraus können Rückschlüsse auf die Bahnen der vom Laser beschleunigten Elektronen in der Probe gezogen werden. Zukünftige Experimente werden sich diesem Thema im Detail widmen. Insbesondere die Frage nach Opazitäten und Selbstabsorption, einer dreidimensionalen Bestimmung der Plasmaparameter sowie dem Einfluss intrinsischer elektrischer und magnetischer Felder sind von hoher Bedeutung.

Des Weiteren wurden Chlor K_α - und K_β -Emissionen unterschiedlich dichter Plasmen untersucht. Eine Verschiebung der K_β -Spektren von mehreren Elektronenvolt gegeneinander konnte durch Plasmapolarisation in der festkörperdichten Probe erklärt werden. Weitere Messungen mit einer höheren spektralen Auflösung sind notwendig, um die Polarisationsverschiebung experimentell genauer zu charakterisieren und auch für die K_α -Linien nachzuweisen.

Insgesamt stellt diese Arbeit ein theoretisches Instrumentarium zur Verfügung, das die Berechnung von Spektrallinienprofilen mittelschwerer, partiell ionisierter Strahler in warmer, dichter Materie ermöglicht sowie die Charakterisierung der abstrahlenden Plasmen erlaubt. Es wurde gezeigt, dass die Form von Spektrallinienprofilen ein geeignetes Mittel zur Ableitung von Plasmaeigenschaften der Emitterumgebung darstellt.

Darüber hinaus wurde die Natur der Plasmapolarisations-Verschiebung eingehend untersucht. Dabei wurde klar, dass es sich um sehr kleine Energieverschiebungen im Vergleich zur Emissionsenergie handelt. Es konnte erklärt werden, warum sowohl Verschiebungen zu höheren wie tieferen Energien auftreten und unter welchen Bedingungen sich die Verschiebungsrichtung ändert.

Die hier im Detail untersuchten Elemente, Chlor und Titan, stellen typische Quellen für schmalbandige Röntgenstrahlung dar, wie sie unter anderem in Experimenten zur Thomson-Streuung benutzt wird. Die genaue Charakterisierung der Quellspektren ist eine wichtige Voraussetzung, um die Streuspektren korrekt auswerten zu können. Eine Anwendung der in dieser Arbeit vorgestellten Methoden auf andere mittelschwere Elemente, die oft als Quelle für Röntgenstrahlung dienen, wie z.B. Aluminium, Silizium oder Kupfer, ist ohne Beschränkung möglich.

Appendix A

Abkürzungsverzeichnis

GFF	Greenfunktionen-Formalismus
GTO	Gaußartige Basisfunktion (gaussian type orbital)
G03	Programmpaket Gaussian 03 [50]
ISM	Ionensphären-Modell
IZS	Interne Zustandssumme
K_α	Elektronenübergang $2p \rightarrow 1s$
K_β	Elektronenübergang $3p \rightarrow 1s$
K-Schale	innerste Elektronenschale (1s)
L-Schale	zweite Elektronenschale (2s und 2p)
LLNL	Lawrence Livermore National Laboratory (USA)
LTE	Lokales thermisches Gleichgewicht, local thermal equilibrium
M-Schale	dritte Elektronenschale (3s, 3p und 3d)
NIST	National Institute of Standards and Technology (USA)
PLR	Planck-Larkin-Renormierung
PLZS	Planck-Larkin-Zustandssumme
RHF	Roothaan-Hartree-Fock
RPA	random phase approximation
WDM	warme, dichte Materie
Z	Kernladungszahl

Appendix B

Tabellen der Ionisations- und Emissionsenergien

Ladung	Ursprung des ionisierten Elektrons				
	4s Orbital	3d Orbital	3p Orbital	3s Orbital	2p Orbital
4	43.3892	64.1491	100.5466		
5	56.8194	86.8156	120.7922		
6	69.5231	108.7524	141.2009		
7	82.4631	130.0164	168.6983		
8	95.7300	150.4537	189.3246		
9	108.6241	171.3513	209.9312		
10	122.9497	196.7652	234.6916	260.5941	
11		220.1432	254.0178	287.6575	
12		252.2672	284.8924	322.5414	790.6603
13		284.4890	315.6005	357.7848	867.7841
14		317.2629	357.9444	393.2226	945.7109
15		349.1553	376.3890	428.1108	1049.3931

Tab. B.1: (Titan) Aus G03-Rerechnungen bestimmte Ionisationsenergien in eV. Die Spalten geben die Ladung des Ions und die Valenzorbitale an. Betrachtet werden der Grundzustand und bis zu drei Anregungszustände.

Ladung	Ursprung des ionisierten Elektrons				
	4s Orbital	3d Orbital	3p Orbital	3s Orbital	2p Orbital
0	-0.0358	2.4363	11.7760		
1	7.5701	9.9156	22.5881		
2	14.0429	19.0396	38.9693		
3	21.7487	30.9580	52.4414		
4	35.0733	42.8727	66.8851		
5	45.7826	58.6023	84.1737	94.7029	
6		73.7585	98.2063	113.3428	
7		94.3632	122.8570	138.5029	348.1934
8		116.5952	149.0541	165.2698	401.5442
9		138.8969	176.2948	193.4522	456.9642
10		162.0871	203.5040	222.0310	533.0359

Tab. B.2: (Chlor) Aus G03-Rerechnungen bestimmte Ionisationsenergien in eV. Die Spalten geben die Ladung des Ions und die Valenzorbitale an. Betrachtet werden der Grundzustand und bis zu drei Anregungszustände.

Ladung (GZ)	GZ K_{α}	Anregung K_{α}			GZ K_{β}	Anregung K_{β}	
		3d/4s	3p	3s		3p	3d/4s
5 (3p)	4501.8862	4504.8225			4947.1291		4955.4497
6 (3p)	4504.7777	4507.5042			4957.7610		4966.6704
7 (3p)	4507.5480	4510.0115			4964.9394		4970.9793
8 (3p)	4510.2423	4512.4243			4973.3116		4982.8647
9 (3p)	4512.6458	4514.8167			4986.0888		4995.0570
10 (3p)	4514.9916	4516.8687			4996.8510		
11 (3s)	4517.2485	4519.4667	4517.4458			5007.8455	
12 (3s)	4519.7462	4522.1082	4520.0705			5025.8384	
13 (2p)	4522.3255	4554.6319	4553.0245	4552.6924		5105.2081	
14 (2p)	4555.1044	4588.2201	4586.3855	4586.0395		5185.9114	
15 (2p)	4588.3223	4623.3806	4621.4763	4621.3159			

Tab. B.3: (Titan) Aus G03-Rerechnungen bestimmte K_{α} -und K_{β} -Emissionsenergien in eV. Die erste Spalte gibt die Ladung des Ions und das Valenzorbital im Grundzustand an. Zugehörige Energien sind mit 'GZ' gekennzeichnet. Die mit 'Anregung' gekennzeichneten Spalten geben Emissionsenergien von angeregten Ionen ausgeschlüsselt nach Valenzorbitalen an. Auf Grund der starken Mischung von Drehimpulstermen in G03 lassen sich 3d- und 4s-Zustände hier nicht getrennt auflösen (siehe Kap. 4.1.2).

Ladung (GZ)	GZ K_α	Anregung K_α		GZ K_β	Anregung K_β	
		3d/4s	3p		3p	3d/4s
1 (3p)	2623.9195	2625.0250		2821.1079		2824.4261
2 (3p)	2624.4742	2625.4318		2824.5084		2828.3790
3 (3p)	2625.2857	2626.6018		2828.6885		2834.0525
4 (3p)	2626.4623	2628.1700		2831.9460		2839.2795
5 (3p)	2627.9539	2630.1948		2838.9554		
6 (3s)	2629.4466	2631.9572	2629.7513		2844.7697	
7 (3s)	2631.5202	2634.1593	2631.5706		2856.8566	
8 (2p)	2633.8609	2656.1875	2653.4383		2905.9285	
9 (2p)	2655.9020	2678.6725	2676.5580		2957.2274	
10 (2p)	2679.1391	2703.7489	2701.9461			

Tab. B.4: (Chlor) Aus G03-Rerechnungen bestimmte K_α - und K_β -Emissionsenergien in eV. Die erste Spalte gibt die Ladung des Ions und das Valenzorbital im Grundzustand an. Zugehörige Energien sind mit 'GZ' gekennzeichnet. Die mit 'Anregung' gekennzeichneten Spalten geben Emissionsenergien von angeregten Ionen ausgeschlüsselt nach Valenzorbitalen an. Auf Grund der starken Mischung von Drehimpulstermen in G03 lassen sich 3d- und 4s-Zustände hier nicht getrennt auflösen (siehe Kap. 4.1.2).

Bibliographie

- [1] H. Reinholz, Dielectric and optical properties of dense plasmas (EDP Sciences, 2006).
- [2] A. J. Bearden, Rev. Mod. Phys. **39**, 78 (1967).
- [3] L. L. House, Astrophys. J., Suppl. **18**, 21 (1969).
- [4] W. Demtröder, Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper (Springer Verlag Berlin, 1996).
- [5] H. Stöcker, Taschenbuch der Physik: Formeln, Tabellen, Übersichten (Harri Deutsch GmbH; Auflage: 5. A., 2004).
- [6] J. C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1293 (1929).
- [7] J. Kohanoff, Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules (Cambridge University Press, 2006).
- [8] F. Schwabl, Quantenmechanik (QM I): Eine Einführung (Springer Berlin Heidelberg, 2007).
- [9] J. B. Foresmann and A. Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods (Gaussian Inc., 1996).
- [10] R. F. Egerton, Ultramicroscopy **4**, 169 (1979).
- [11] E. Casnati, A. Tartari, and C. Baraldi, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **15**, 155 (1982).
- [12] U. Zastrau, C. Fortmann, and *et al.*, Phys. Rev. E **78**, 066406 (2008).
- [13] J. E. Rice, K. B. Fournier, and *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **33**, 5435 (2000).
- [14] H. R. Griem, Spectral line broadening by plasmas (New York, Academic Press, Inc., 1974).
- [15] A. J. Bearden and C. H. Shaw, Phys. Rev. **48**, 18 (1935).
- [16] G. Hölzer, M. Fritsch, and *et al.*, Phys. Rev. A **56**, 4554 (1997).

- [17] W. D. Kraeft, D. Kremp, W. Ebeling, and G. Röpke, Quantum Statistics of Charged Particle Systems (Plenum Publishing Corporation, Akademie-Verlag Berlin, 1986).
- [18] D. Stevenson, Ann. Rev. Earth Planet Sci. **10**, 257 (1982).
- [19] T. Guillot, Science **286**, 72 (1999).
- [20] W. Lorenzen, B. Holst, and R. Redmer, Phys. Rev. Lett. **102**, 115701 (2009).
- [21] Offizielle Webseite: Wendelstein 7-X (MPG IPP)
[<http://www.ipp.mpg.de/ippcms/de/for/projekte/w7x/index.html>].
- [22] Offizielle Webseite: ITER-Projekt [<http://www.iter.org/>].
- [23] S. H. Glenzer, B. J. MacGowan, and *et al.*, Science **327**, 1228 (2010).
- [24] N. H. Tahir, C. Deutsch, and *et al.*, Rhys. Rev, Lett. **95**, 035001 (2005).
- [25] B. Sharkov, Plasma phys. Control. Fusion **43**, A229 (2001).
- [26] A. L. Kritcher, P. Neumayer, and *et al.*, HEDP **3**, 156 (2007).
- [27] W. H. Kegel, Plasmaphysik: Eine Einführung (Springer Berlin, 1998).
- [28] A. Sengebusch, Datenquellen für die Abbildung: [4], [5], [22], [23], [30], [31] und Wikipedia (deutsch/englisch) [www.wikipedia.org].
- [29] R. Redmer and S. H. Glenzer, Rev. Mod. Phys. **81**, 1625 (2009).
- [30] U. Zastra, A. Sengebusch, and *et al.*, HEDP (to be published) (2010).
- [31] Offizielle Webseite: Sandia Labs. [<http://www.sandia.gov/>].
- [32] E. Kroupp, D. Osin, and *et al.*, Phys. Rev. Lett **98**, 115001 (2007).
- [33] C. F. Bunge, J. A. Barrientos, and A. V. Bunge, At. Dat. Nuc. Dat. Tables **53**, 113 (1993).
- [34] G. W. Scovil, Appl. Phys. Lett. **9**, 247 (1966).
- [35] J. Adams, H. Reinholz, and R. Redmer, Condensed Matter Theories **21**, 191 (2007).
- [36] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **2**, 782 (1934).
- [37] NIST, Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase
[<http://srdata.nist.gov/cccbdb/>].
- [38] G. Röpke and M. Winkel, Lecture notes on the green's functions technique for statistical ensembles, Quantum Theory and Many Particle Systems, University of Rostock, June 2009.

- [39] D. Kremp, M. Schlanges, and W. D. Kraeft, Quantum Statistics of Nonideal Plasmas (Springer Berlin, 2005).
- [40] S. Günter, Optische Eigenschaften dichter Plasmen (Habilitationsschrift) (Universität Rostock, 1995).
- [41] E. Stambulchik, V. Bernshtam, and *et al.*, J. Phys. A: Math. Gen. **42**, 214056 (2009).
- [42] U. Zastra, P. Audebert, and *et al.*, Phys. Rev. E **81**, 026406 (2010).
- [43] E. Stambulchik, *private communication*.
- [44] R. Redmer, Physics Reports **282**, 35 (1997).
- [45] D. R. Hartree, The Calculation of Atomic Structures (John Wiley & Sons Inc., 1957).
- [46] J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57 (1930).
- [47] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- [48] A. Sengebusch, Die Verschiebung der Spektrallinien inneratomarer Übergänge in dichten Plasmen am Beispiel der Chlor K_α und K_β -Linie (Diplomarbeit) (Universität Rostock, 2006).
- [49] C. J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry - Theories and Models (Wiley & Sons, 2002).
- [50] M. J. Frisch, G. W. Trucks, and *et al.*, Gaussian 03, revision c.02, 2004.
- [51] H. Nguyen, M. Koenig, and *et al.*, Phys. Rev. A **33**, 1279 (1986).
- [52] J. Rzakiewicz, A. Gojska, and *et al.*, Phys. Rev. A **82**, 012703 (2010).
- [53] T. Fennel, L. Roamunno, and T. Brabec, Phys. Rev. Lett. **99**, 233401 (2007).
- [54] G. Czycholl, Theoretische Festkörperphysik: Von den klassischen Modellen zu modernen Forschungsthemen (Springer Berlin Heidelberg, 2007).
- [55] R. Redmer and G. Röpke, Contrib. Plasma Phys. (to be published) (2010).
- [56] N. D. Mermin, Phys. Rev. **137**, A1441 (1965).
- [57] H. F. Berg, A. W. Ali, and *et al.*, Phys. Rev. **125**, 199 (1962).
- [58] J. R. Greig, H. R. Griem, and *et al.*, Phys. Rev. Lett **24**, 3 (1970).
- [59] D. D. Burgess, B. C. Fawcett, and N. J. Peacock, Proc. Phys. Soc. **92**, 805 (1967).
- [60] S. Volonte, Space Science Rev. **13**, 528 (1972).
- [61] T. L. Pittman, P. Voigt, and D. E. Kelleher, Phys. Rev. Lett. **45**, 723 (1980).

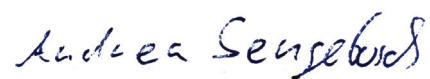
- [62] G. Jamelot, P. Jaegle, and *et al.*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **44**, 71 (1990).
- [63] J. R. Albritton and D. A. Liberman, J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer **51**, 9 (1994).
- [64] W. Nolting, Grundkurs Theoretische Physik 7: Viel-Teilchen-Theorie (Springer Berlin Heidelberg, 2009).
- [65] N. F. Mott, Metal Insulator Transitions (Taylor & Francis, London, 1990).
- [66] J. C. Steward and K. D. Pyatt, ApJ **144**, 1203 (1966).
- [67] M. S. Murillo and J. C. Weisheit, Physics Reports **302**, 1 (1998).
- [68] H. K. Chung, M. H. Chen, and *et al.*, HEDP **1**, 3 (2005).
- [69] H. K. Chung, R. W. Lee, M. H. Chen, and Y. Ralchenko, The how to for flychk @ nist, November 2008.
- [70] NIST, Offizielle Webseite: FLYCHK [<http://nlte.nist.gov/FLY/>].
- [71] HEDP, Top 10 Cited (articles published in the last five years) [http://www.elsevier.com/wps/find/journaldescription.cws_home/704940/description?navopenmenu=-2] (Stand vom 28.08.10).
- [72] S. Kuhlbrodt, B. Holst, and R. Redmer, Contrib. Plasma Phys. **45**, 73 (2005).
- [73] R. Redmer, Phys. Rev. E **59**, 1073 (1999).
- [74] E. Beth and G. E. Uhlenbeck, Physica IV **10**, 915 (1937).
- [75] F. J. Rogers, ApJ **310**, 723 (1986).
- [76] A. A. Vedenov and A. I. Larkin, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **36**, 1133 (1959).
- [77] A. Sengebusch, H. Reinholz, and *et al.*, J. Phys. A: Math. Gen. **42**, 214061 (2009).
- [78] J. J. MacFarlane, P. Wang, and *et al.*, Phys. Rev. E **47**, 2748 (1993).
- [79] NIST, Composition of POLYVINYLIDENE CHLORIDE, SARAN [<http://physics.nist.gov/cgi-bin/Star/compos.pl?matno=233>].
- [80] NIST, X-ray Transition Energies [<http://www.nist.gov/physlab/data/xraytrans/index.cfm>].
- [81] U. Bankhofer and J. Vogel, Datenanalyse und Statistik: Eine Einführung (Gabler GVV Fachverlage, Wiesbaden, 2008).
- [82] U. Zastrau, Innovative xuv and x-ray plasma spectroscopy to explore warm dense matter, Master's thesis, Physikalisch-Astronomische Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2010.

- [83] H. H. Johann, Zeitschrift für Physik **69**, 185 (1931).
- [84] F. Zamponie, A. Lübcke, and *et al.*, HEDP **3**, 297 (2007).
- [85] S. B. Hansen, A. Y. Faenov, T. A. Pikuz, and *et al.*, Phys. Rev. E **72**, 036408 (2005).
- [86] A. L. Kitcher and N. Kugland, *private communication*.
- [87] M. Urry, G. Gregori, and *et al.*, J. Quant. Spectr. Rad. Trans **99**, 636 (2006).

Erklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt. Inhaltlich und wörtlich übernommene Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 03. 09. 2010

A handwritten signature in dark ink, reading "Andrea Sengebusch". The script is cursive and fluid, with the first name "Andrea" and last name "Sengebusch" clearly distinguishable.

Andrea Sengebusch

Danksagung

Hiermit möchte ich allen Menschen danken, die diese Arbeit möglich gemacht haben.

Allen voran gilt mein Dank meinen Betreuern Prof. Dr. Heidi Reinholz und Prof. Dr. Gerd Röpke, die mir nicht nur in den letzten vier Jahren immer mit einem guten Rat zur Seite standen. Ich danke für die interessanten und lehrreichen Diskussionen und die vielen hilfreichen Hinweise, die mir halfen mich auf wesentliche Kernpunkte meiner Arbeit zu konzentrieren. Darüber hinaus bin ich dankbar für den großen Freiraum, den sie mir in meiner Arbeit ließen und die vielen Möglichkeiten, die sie mir eröffneten, um über meinen "Tellerrand" hinaus zu schauen.

Ich danke meinen Kollegen der Experimentalphysik, die mir ihre Ergebnisse für diese Arbeit zur Verfügung gestellt haben. Insbesondere sind dabei Dr. Ulf Zastrau und die Kollegen vom Institut für Optik und Quantenelektronik in Jena zu nennen, deren Arbeit ich die hier vorgestellten Titanspektren verdanke. Auch Dr. Andrea Kritcher und Dr. Nathan Kugland sowie der Arbeitsgruppe um Dr. Siegfried Glenzer in Livermore möchte ich für die Bereitstellung ihrer Daten danken. Von ihnen stammen die in dieser Arbeit gezeigten Messungen der Spektrallinienprofile von Chlor. Aus der direkten Zusammenarbeit mit den experimentellen Kollegen konnte ich viel Motivation für meine theoretische Arbeit schöpfen. Die Wechselwirkung von Theoretikern und Experimentatoren bot viele Gelegenheiten, die eigene Arbeit auch aus anderen Blickwinkeln zu betrachten.

Ich danke auch meinen Kollegen der theoretischen Physik für die Zusammenarbeit, den Austausch und die lebendigen Diskussionen, die mich oft weiter gebracht haben. Explizit seien hier Dr. Evgeny Stambulchik und die Arbeitsgruppe um Prof. Maron am Weizmann Institut in Rehovot genannt, mit denen ich eine sehr fruchtbare Kollaboration pflegen durfte. Zudem möchte ich auch die Arbeitsgruppen um Prof. Dieter Hoffmann und Dr. Olga Rosmei an der GSI und TU in Darmstadt erwähnen, deren Anregungen ich ebenfalls immer sehr schätzte.

Ein wesentlicher Punkt soll hier auch der Dank für die finanzielle Unterstützung sein, die mir über die Jahre zu Teil geworden ist. So wurden die ersten drei Jahre meiner Promotion durch die Landesgraduiertenförderung in Mecklenburg-Vorpommern in Form eines Stipendiums gefördert. Ich wurde von 2007 bis 2010 von der deutsch-israelischen Stiftung für wissenschaftliche Forschung und Entwicklung unterstützt. Darüber hinaus war ich Mitglied des integrierten Graduiertenkollegs des DFG-Sonderforschungsbereichs 652 "Starke Korrelationen und kollektive Phänomene im Strahlungsfeld: Coulombsysteme, Cluster und Partikel". Ich bin froh über die direkte finanzielle Unterstützung, danke aber insbesondere auch für die vielen Gelegenheiten an internationalen Tagungen teilzunehmen und die Förderung von qualifizierenden Weiterbildungsmaßnahmen.

Ich möchte allgemein den vielen Menschen - Physikern und Nicht-Physikern - danken, die mich in den letzten Jahren begleitet haben, die mich auch in schwierigen Zeiten inspiriert und motiviert haben. Dazu zählen arbeitsgruppenübergreifend meine Kollegen vom Institut für Physik in Rostock ebenso wie meine Familie und Freunde.

Danke!

ANDREA SENGEBUSCH

03. SEPTEMBER 2010

ST. GEORG STR. 63A
18055 ROSTOCK
andrea.sengebusch@uni-rostock.de



Tabellarischer Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name	Sengebusch
Vorname	Andrea
Geburtsdatum	12. 02. 1982
Geburtsort	Waren (Müritz)
Nationalität	deutsch
Familienstand	ledig
Aktuelle Adresse	St. Georg Str. 63a 18055 Rostock
E-Mail	andrea.sengebusch@uni-rostock.de
Telefon (dienstlich)	0381/4986953
Telefon (privat)	0381/3831937

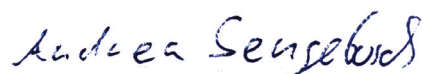
Ausbildung:

03. 09. 1988 - 03. 07. 1998	Besuch der Goetheschule, Verbundene Haupt- und Realschule mit Grundschule in Waren (Müritz)
01. 09. 1998 - 06. 07. 2001	Besuch des Fachgymnasiums (Fachrichtung Wirtschaft) an der Beruflichen Schule des Landkreises Müritz
01. 10. 2001 - 31. 10. 2006	Besuch der Universität Rostock in Rostock Diplom-Studiengang in der Fachrichtung Physik
05. 09. 2003	Diplom-Vorprüfung (Gesamtnote: sehr gut)
27. 10. 2006	Abschluss der Diplom-Arbeit (Gesamtnote: sehr gut) Thema: Die Verschiebung von Spektrallinien inneratomarer Übergänge in dichten Plasmen am Beispiel der Chlor K_α – und K_β –Linie
06. 12. 2007	Fakultätspreis 2007, verliehen durch die Mathematisch-naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Rostock
seit 15. 11. 2006	Promotionsstudium an der Universität Rostock im Rahmen eines Stipendiums der Landesgraduiertenförderung in Mecklenburg-Vorpommern

Tätigkeit:

Während der Schul- und Studienzeit	Mitarbeit im familieneigenen Geschäft, Betätigung als Nachhilfelehrerin
01. 01. 2005 - 30. 09. 2005 01. 11. 2005 - 31. 03. 2006 02. 05. 2006 - 31. 07. 2006	Beschäftigung als studentische Hilfskraft am Institut für Physik, Universität Rostock
01. 06. 2007 - 30. 06. 2010	Beschäftigung als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physik, Universität Rostock, Drittmittelprojekt der deutsch-israelischen Stiftung für wissenschaftliche Forschung und Entwicklung: "Untersuchung ultra-starker Magnetfelder" (Projektnummer 61280002)
01. 11. 2009 - 31. 12. 2009	Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physik, Universität Rostock.
01. 01. 2010 - 31. 12. 2010	Beschäftigung als wissenschaftlicher Projektmitarbeiter am Institut für Physik, Universität Rostock. DFG-Sonderforschungsbereich "Starke Korrelationen und kollektive Phänomene im Strahlungsfeld: Coulombsysteme, Cluster und Partikel", TP A04

Rostock, 03. 09. 2010



Andrea Sengebusch

Wissenschaftliche Präsentationen

- 30. Januar 2007, Posterpräsentation, 27. internationaler Workshop zur Physik hoher Energiedichten in Materie, Hirschegg (Österreich).
- 22. März 2007, Posterpräsentation, DPG Frühjahrstagung des Arbeitskreises Atome, Moleküle, Quantenoptik und Plasmen (AMOP), Düsseldorf (Deutschland).
- 05. Juni 2007, Präsentation, Doktorandenseminar "Quantenstatistik und Statistische Physik - Particles und Fields", Rostock (Deutschland).
- 12. Oktober 2007, Präsentation, Kollaborations-Meeting zum Projekt "Untersuchung ultra-starker Magnetfelder" der deutsch-israelischen Stiftung für wissenschaftliche Forschung und Entwicklung (Projektnummer 61280002), Jena (Deutschland).
- 04. Dezember 2007, Präsentation, Interuniversitäres Seminar zur Plasmaphysik gemeinsam mit der GSI und TU Darmstadt, Darmstadt (Deutschland).
- 01. Februar 2008, Präsentation, 28. internationaler Workshop zur Physik hoher Energiedichten in Materie, Hirschegg (Österreich).
- 13. März 2008, Präsentation, DPG Frühjahrstagung des Arbeitskreises Atome, Moleküle, Quantenoptik und Plasmen (AMOP), Darmstadt (Deutschland).
- 26. Juni 2008, Physikalisches Kolloquium des Instituts für Physik, Rostock (Deutschland).
- 01. August 2008, Posterpräsentation, 11. internationale Konferenz zu stark gekoppelten Coulombsystemen (SCCS), Camerino (Italien).
- 08. September 2008, Posterpräsentation, Internationale Konferenz zu Korrelationseffekten in Strahlungsfeldern (CERF), Rostock-Diedrichshagen (Deutschland).
- 14. September 2008, Präsentation, Kollaborations-Meeting zum Projekt "Untersuchung ultra-starker Magnetfelder" der deutsch-israelischen Stiftung für wissenschaftliche Forschung und Entwicklung (Projektnummer 61280002), Rehovot (Israel).
- 05. Februar 2009, Präsentation, 29. internationaler Workshop zur Physik hoher Energiedichten in Materie, Hirschegg (Österreich).
- 12. Februar 2009, Posterpräsentation, Begutachtung zum Weiterförderungsantrag des Sonderforschungsbereichs 652 "Starke Korrelationen und kollektive Effekte im Strahlungsfeld: Coulombsysteme, Cluster und Partikel", Rostock (Deutschland).

- 01. April 2009, Posterpräsentation, DPG Frühjahrstagung der Fachverbände Plasmaphysik, Kurzzeitphysik und extraterrestrische Physik, Greifswald (Deutschland).
- 15. Juli 2009, Präsentation, Kollaborations-Meeting zum Projekt "Untersuchung ultra-starker Magnetfelder" der deutsch-israelischen Stiftung für wissenschaftliche Forschung und Entwicklung (Projektnummer 61280002), Rostock (Deutschland).
- 15. September 2009, Präsentation, 13. Internationale Konferenz zur Physik nicht idealer Plasmen (PNP 13), Chernogolovka (Russland).
- 08. März 2010, Präsentation, DPG Frühjahrstagung des Arbeitskreises Atome, Moleküle, Quantenoptik und Plasmen (AMOP), Hannover (Deutschland).
- 06. Mai 2010, Präsentation, Doktoranden-Kolloquium des Graduiertenkollegs des SFB652 am Instituts für Physik, Rostock (Deutschland).
- 07. September 2010, Posterpräsentation, 31. europäische Konferenz zur Laser-Materie-Wechselwirkung (ECLIM), Budapest (Ungarn).

Veröffentlichungen

- [1] G. Röpke, H. Reinholz, C. Neißner, B. Omar und A. Sengebusch, *Bound state formation and optical properties of partially ionized dense plasmas*, Contrib. Plasma Phys. **45**, 414 (2005).
- [2] A. Sengebusch, S. H. Glenzer, A. L. Kritcher, H. Reinholz und G. Röpke, *Shift of Cl K_α and K_β in Laser Produced Dense Plasmas*, Contrib. Plasma Phys. **47**, 309 (2007).
- [3] A. Sengebusch, H. Reinholz, G. Röpke und S. H. Glenzer, *Shift of K-lines in Laser Produced Dense Plasmas*, GSI Plasma Physics Annual Report 2007-2, **TT-16** (2007).
- [4] A. Sengebusch, H. Reinholz und G. Röpke, *Dependence of K-line shift in plasmas on target properties*, GSI Plasma Physics Annual Report 2008-2, **TH-20** (2008).
- [5] A. Sengebusch, H. Reinholz, G. Röpke, U. Zastra, T. Kämpfer, I. Uschmann, E. Förster, E. Stambulchik, E. Kroupp und Y. Maron, *K-line emission profiles with focus on the self-consistent calculation of plasma polarization*, J. Phys. A **42** (2009).
- [6] E. Stambulchik, V. Bernshtam, L. Weingarten, E. Kroupp, D. Fisher, Y. Maron U. Zastra, I. Uschmann, F. Zamponi, E. Förster, A. Sengebusch, H. Reinholz, G. Röpke und Yu V. Ralchenko, *Progress in line-shape modeling of K-shell transitions in warm dense titanium plasmas*, J. Phys. A **42** (2009).
- [7] A. Sengebusch, H. Reinholz und G. Röpke, *Composition of Partially Ionized Systems Using the Planck- Larkin Partition Function of Mid-Z ions*, Contrib. Plasma Phys. **49**, 748 (2009).
- [8] U. Zastra, P. Audebert, V. Bernshtam, E. Brambrink, T. Kämpfer, E. Kroupp, R. Loetzsch, Y. Maron, Yu. Ralchenko, H. Reinholz, G. Röpke, A. Sengebusch, E. Stambulchik, I. Uschmann, L. Weingarten, and E. Förster, *Temperature and $K\alpha$ -yield radial distributions in laser-produced solid-density plasmas imaged with ultrahigh-resolution x-ray spectroscopy*, Phys. Rev. E **81**, 026406 (2010).
- [9] U. Zastra, A. Sengebusch, P. Audebert, E. Brambrink, R.R. Fäustlin, T. Kämpfer, E. Kroupp, R. Loetzsch, Y. Maron, H. Reinholz, G. Röpke, E. Stambulchik, I. Uschmann, E. Förster, *High-Resolution radial $K\alpha$ Spectra obtained from a multi-keV Electron Distribution in solid density Titanium Foils generated by relativistic Laser-Matter Interaction*, to be published 2010.